

PAT-NO: JP02000216150A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000216150 A

TITLE: MOCVD VAPORIZER AND VAPORIZING METHOD OF  
MATERIAL SOLUTION

PUBN-DATE: August 4, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOPA TSUDA, MASAYUKI	N/A
KUSUHARA, MASAKI	N/A
DOI, MIKIO	N/A
UMEDA, MASARU	N/A
FUKAGAWA, MITSURU	N/A
SUGANO, YOICHI	N/A
UCHISAWA, OSAMU	N/A
YAMAMOTO, KOHEI	N/A
MEGURO, TOSHIKATSU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
WATANABE SHOKO:KK	N/A
TSUDA MASAYUKI	N/A
MOTOYAMA ENG WORKS LTD	N/A

APPL-NO: JP11014970

APPL-DATE: January 22, 1999

INT-CL (IPC): H01L021/31, H01L027/108 , H01L021/8242

ABSTRACT:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a vaporizer which is continuously used for a long term without being clogged and capable of stably feeding material to a reaction section by a method wherein carrier gas that contains a material solution sent from a dispersion section is vaporized by heating.

**SOLUTION:** A gas inlet 4 through which a compressed carrier gas 3 is introduced into a gas path formed inside a dispersion section body 1 comprised in a dispersion section 8 is provided in the dispersion section 8, a material feed orifice 6 through which a material solution 5 is fed to the carrier gas that passes through the gas path is provided, a gas outlet 7 through which the carrier gas containing the dispersed material solution 5 is sent to a vaporizing section 12 is provided, and furthermore a cooling water 18 is provided so as to cool down carrier gas that flows through the gas path. Furthermore, a vaporizing tube 20 whose one end is connected to the reaction tube of an MOCVD device and other end is connected to the gas outlet 7 of the dispersion section 12 and a vaporizing section 22 which vaporizes the carrier gas that contains the dispersed material solution and is sent from the dispersion section 8 are provided.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-216150

(P2000-216150A)

(43)公開日 平成12年8月4日 (2000.8.4)

(51)Int.Cl.  
H 01 L 21/31  
27/108  
21/8242

識別記号

F I  
H 01 L 21/31  
27/10

B 5 F 0 4 5  
6 5 1  
5 F 0 8 3

テマコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数19 OL (全 21 頁)

(21)出願番号 特願平11-14970  
(22)出願日 平成11年1月22日 (1999.1.22)

(71)出願人 591277382  
株式会社渡邊商行  
東京都中央区日本橋室町4丁目2番16号  
(71)出願人 596005001  
都田 昌之  
山形県米沢市東2丁目7の139  
(71)出願人 000155056  
株式会社本山製作所  
宮城県仙台市青葉区堤町1丁目1番2号  
(72)発明者 都田 昌之  
山形県米沢市東2丁目7の139  
(74)代理人 100088096  
弁理士 福森 久夫

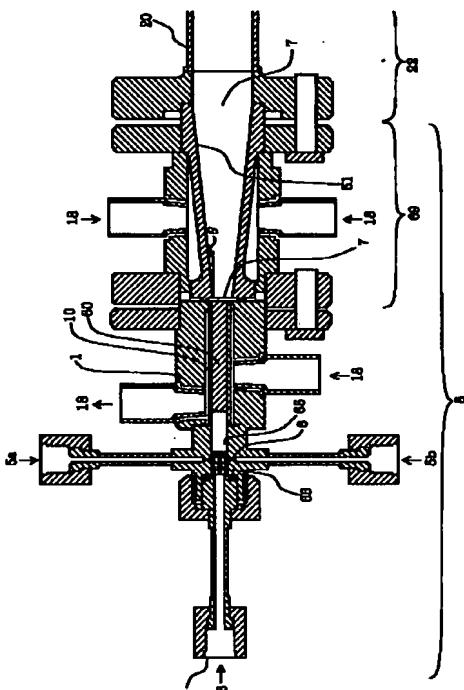
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 MOCVD用気化器及び原料溶液の気化方法

(57)【要約】

【課題】 原料溶液が均一に分散した気化ガスを得ることができるMOCVD用気化器及び原料溶液の気化方法を提供すること。

【解決手段】 ①ガス通路に加圧されたキャリアガス3を導入するためのガス導入口4と、ガス通路に原料溶液5aを供給する手段と、原料溶液含有キャリアガスを気化部22に送るためのガス出口7と、を有する分散部8と、②一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が前ガス出口7に接続された気化管20と、気化管20を加熱するための加熱手段と、を有し、分散部8から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部22と、を有し、③分散部8は、円筒状中空部を有する分散部本体1と、円筒状中空部の内径より小さな外径を有するロッド10とを有し、ロッド10の外周の気化器22側に螺旋状の溝60を有し、ロッド10は該円筒状中空部に挿入されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、該ガス通路を冷却するための手段と、を有する分散部と；

②一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有することを特徴とするMOCVD用気化器。

【請求項2】 前記分散部と前記気化部とを接続する部分を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴とする請求項1記載のMOCVD用気化器。

【請求項3】 前記分散部と前記気化部とを接続する部分は、分散部側から気化部側に向かい内径が大きくなるテーパーをなしていることを特徴とする請求項1または2記載のMOCVD用気化器。

【請求項4】 前記分散部は、円筒状中空部を有する分散部本体と、該円筒状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、該ロッドは該円筒状中空部に挿入されていることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項記載のMOCVD用気化器。

【請求項5】 前記分散部は、円筒状中空部を有する分散部本体と、該円筒状中空部の内径とほぼ同じ外径を有するロッドとを有し、該ロッドの外周には1又は2以上の溝が形成され、該ロッドは該円筒状中空部に挿入されていることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項記載のMOCVD用気化器。

【請求項6】 前記溝は直線状の溝であることを特徴とする請求項5記載のMOCVD用気化器。

【請求項7】 前記溝は螺旋状の溝であることを特徴とするMOCVD用気化器。

【請求項8】 ①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、を有する分散部と；

②一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、

③前記分散部は、円筒状中空部を有する分散部本体と、該円筒状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、該ロッドは、その外周の気化器側に1又は2以上の螺旋状の溝を有し、かつ、該円筒状中空部に挿入されていることを特徴とするMOCVD用気化器。

【請求項9】 前記ガス通路を冷却するための手段を設けたことを特徴とする請求項8記載のMOCVD用気化器。

【請求項10】 前記接続部を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴とする請求項9記載のMOCVD用気化器。

【請求項11】 前記接続部は、分散部側から気化部側に向かい内径が大きくなるテーパーをなしていることを特徴とする請求項9または10記載のMOCVD用気化器。

【請求項12】 前記ロッド表面は電解研磨された表面であることを特徴とする請求項8ないし11のいずれか1項記載のMOCVD用気化器。

【請求項13】 該ガス通路を冷却するための手段を設けたことを特徴とする請求項8ないし12のいずれか1項記載のMOCVD用気化器。

【請求項14】 前記分散部と前記気化部とを接続する部分を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴とする請求項8ないし13のいずれか1項記載のMOCVD用気化器。

【請求項15】 前記分散部と前記気化部とを接続する部分は、分散部側から気化部側に向かい内径が大きくなるテーパーをなしていることを特徴とする請求項8ないし14のいずれか1項記載のMOCVD用気化器。

【請求項16】 ガス通路に原料溶液を滴下し、該滴下した原料溶液に向けてキャリアガスを50～300m/sの流速で噴射することにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ガスとし、次いで、該原料ガスを気化部に供給し気化させることを特徴とするMOCVD用原料溶液の気化方法。

【請求項17】 原料溶液を0.01～1cc/minで滴下することを特徴とする請求項16記載のMOCVD用原料溶液の気化方法。

【請求項18】 原料溶液を滴下した部分から下流においては、キャリアガスなし原料ガスを、螺旋流と該螺旋流上層を流れる直進流とを併存させて流すことを特徴とする請求項16または17記載のMOCVD用原料溶液の気化方法。

【請求項19】 原料溶液を滴下した部分から前記気化部までの間において、原料ガスを冷却することを特徴とする請求項15ないし18のいずれか1項記載のMOCVD用原料溶液の気化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【0002】

【0003】

【産業上の利用分野】本発明は、MOCVD用気化器及びMOCVD用原料溶液の気化方法に関する。

【0004】

【0005】

【0006】

【発明の背景】DRAMの開発において問題となるのは、微細化にともなう記憶キヤバシタンスである。ソフトエラーなどの点からはキャバシタンスは前の世代と同程度が要求されるため何らかの対策を必要としている。この対策として1Mまでのセル構造はアレーナ構造であったものが、4Mからスタック構造、トレンチ構造と称される立体構造が取り入れられ、キャバシタンス面積の増加を図ってきた。また誘電膜も基板Siの熱酸化膜からボリSi上で熱酸化膜とCVD窒化膜を積層する膜（この積層された膜を一般にON膜という。）が採用された。16DRAMでは、さらに容量に寄与する面積を増加させるため、スタック型では側面を利用する厚膜型、フレートの裏面も利用するフィン型などが取り入れられた。

【0007】

【0008】しかし、このような立体構造ではプロセスの複雑化による工程数の増加ならびに段差の増大による歩留りの低下が問題視され、256Mビット以降の実現は困難であるとされている。そのため現在のDRAMの構造を変えずに更に集積度を増加させるための1つの道として、キャバシタンスの誘電体を誘電率の高い強誘電体のものに切り替えていく方法が考え出された。そして、誘電率の高い誘電体薄膜としてTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、\*30

10

\*HfO<sub>2</sub>などが高誘電率単金属常誘電体酸化物の薄膜がまず注目された。それぞれの比誘電率はTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が2.8、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1.6、HfO<sub>2</sub>が2.4程度であり、SiO<sub>2</sub>の4~7倍である。

【0009】

【0010】しかし256DRAM以降での適用には、立体キャバシタンス構造が必要である。これらの酸化物よりさらに高い比誘電率をもち、DRAMへの適用が期待される材料として、(Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub>、Pb(Zr,Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>、(Pb<sub>a</sub>Li<sub>1-a</sub>)(Zr<sub>b</sub>Ti<sub>1-b</sub>)O<sub>3</sub>の3種類が有力視されている。また、超電導材料と非常に似た結晶構造を持つBi系の層状強誘電体材料も有望であり、特にY1材と称されるSrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub>が、低電圧駆動と疲労特性に優れている点から、近年大きく注目されている。

20

【0011】

【0012】一般にSrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub>強誘電体薄膜形成は、実用的かつ将来性のあるMOCVD（有機金属気相成長）法で行われている。

【0013】

【0014】強誘電体薄膜の原料は、一般的に3種類の有機金属錯体Sr(DPM)<sub>2</sub>、Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>及びTa(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>であり、それぞれTHF（テトラヒドロフラン）溶剤に溶かし、溶液として使用されている。なお、DPMはジビバイロイメタンの略である。

【0015】それぞれの材料特性を表1に示す。

【0016】

【0017】

【0018】

【表1】

	沸点(℃) / 壓力(mmHg)	融点(℃)
Sr(DPM) <sub>2</sub>	242/14	78
Bi(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	270~280/1	201
Ta(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>	146/0.15	22
THF	67	-109

【0019】

【0020】MOCVD法に用いる装置は、SrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub>薄膜原料を気相反応及び表面反応させ成膜を行わせる反応部、SrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub>薄膜原料並びに酸化剤を反応部へ供給する供給部、反応部での生成物を採取する回収部から構成される。

【0021】そして、供給部は薄膜原料を気化させるための気化器が設けられている。

【0022】

【0023】従来、気化器に関する技術としては、図12に示すものが知られている。図12(a)に示すものはメタルフィルター式と称されるものであり、周囲に存

40 在する気体とSrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub>強誘電体薄膜原料溶液との接触面積を増加させる目的で用いられたメタルフィルターに、所定の温度に加熱された原料溶液を滴下することにより気化を行う方法である。

【0024】

【0025】しかし、この技術においては、数回の気化でメタルフィルターが詰まり、長期使用に耐えられないという問題を有している。

【0026】

【0027】図12(b)は原料溶液に30kgf/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて10μmの細孔から原料溶液を放出させ膨張によって原料溶液を気化させる技術である。

50

【0028】

【0029】しかし、この技術においては、数回の使用により細孔が詰まり、やはり長期の使用に耐えられないという問題を有している。

【0030】

【0031】また、原料溶液が、複数の有機金属錯体の混合溶液、例えば、Sr(DPM)<sub>2</sub>/THFとBi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/THFとTa(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>/THFの混合溶液であり、この混合溶液を加熱によって気化する場合、蒸気圧の最も高い溶剤（この場合THF）がいち早く気化し、加熱面上には有機金属錯体が析出付着するため反応部への安定な原料供給ができないという問題が生ずる。

【0032】

【0033】さらに、MOCVDにおいて、均一性に優れた膜を得るために原料溶液が均一に分散した気化ガスを得ることが要請される。しかし、上記従来技術では必ずしもかかる要請に応えきれていない。

【0034】

【0035】

【0036】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、目詰まりなどを起こすことがなく長期使用が可能であり、かつ、反応部への安定的な原料供給が可能なMOCVD用気化器を提供することを目的とする。

【0037】

【0038】本発明は、原料溶液が均一に分散した気化ガスを得ることができるMOCVD用気化器及び原料溶液の気化方法を提供することを目的とする。

【0039】

【0040】

【0041】

【課題を解決するための手段】本発明のMOCVD用気化器は、

①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、該ガス通路を冷却するための手段と、を有する分散部と；

②一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有することを特徴とする。

【0042】

【0043】本発明のMOCVD用気化器は、①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、を有

する分散部と；

②一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、

③前記分散部は、円筒状中空部を有する分散部本体と、該円筒状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、該ロッドは、その外周の気化器側に1又は2以上の螺旋状の溝を有し、かつ、該円筒状中空部に挿入されていることを特徴とする。

【0044】

【0045】本発明のMOCVD用原料溶液の気化方法は、原料溶液を、ガス通路に0.01~1cc/minの速度でガス通路に滴下し、該滴下した原料溶液に向けて1~10kgwf/cm<sup>2</sup>の圧力のキャリアガスを500~2000cc/sの流量で噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ガスとし、次いで、該原料ガスを気化部に供給し気化させることを特徴とする。

20

【0046】

【0047】

【0048】

【実施例】（実施例1）図1に実施例1に係るMOCVD用気化器を示す。

【0049】

【0050】本例では、分散部を構成する分散部本体1の内部に形成されたガス通路2と、ガス通路2に加圧されたキャリアガス3を導入するためのガス導入口4と、ガス通路2を通過するキャリアガスに原料溶液5を供給するための手段（原料供給孔）6と、分散された原料溶液5を含むキャリアガスを気化部22に送るためのガス出口7と、ガス通路2内を流れるキャリアガスを冷却するための手段（冷却水）18と、を有する分散部8と、一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が分散部8のガス出口7に接続された気化管20と、気化管20を加熱するための加熱手段（ヒータ）21と、を有し、前記分散部8から送られてきた、原料溶液が分散されたキャリアガスを加熱して気化させるための気化部22と、を有する。

30

【0051】

【0052】以下、本実施例をより詳細に説明する。

【0053】本例では、分散部本体1の内部に4.50mm径の孔（円筒状中空部）をあけ、その孔の中心に位置するように、孔の内径よりも大きな外径を有する（4.48mm径）ロッド10を埋め込む。分散部本体とロッド10との間に形成された空間によりガス通路2が形成される。ロッド10はビス9a, 9b, 9c, 9dにより固定されている。なお、ガス通路2の幅は0.50mmとなる。

40

50

## 【0054】

【0055】なお、ガス通路の幅としては、0.005～0.10mmが好ましい。0.005mm未満では加工が困難である。0.10mmを超えるとキャリアガスを高速化するために高圧のキャリアガスを用いる必要が生じてしまう。

## 【0056】

【0057】このガス通路2の一端にはガス導入口4が設けられている。ガス導入口4にはキャリアガス（例えばN<sub>2</sub>, Ar）源（図示せず）が接続されている。

## 【0058】

【0059】分散部本体1のほぼ中央の側部には、ガス通路2に連通せしめて原料供給孔6を設けてあり、原料溶液5をガス通路2に滴下して、原料溶液5をガス通路2を通過するキャリアガスに原料溶液5を分散させることができる。

## 【0060】

【0061】ガス通路2の一端には、気化部22の気化管20に連通するガス出口7が設けられている。

## 【0062】

【0063】分散部本体1には、冷却水18を流すための空間11が形成されており、この空間内に冷却水8を流すことによりガス通路2内を流れるキャリアガスを冷却する。あるいはこの空間の代わりに例えばペルチェ素子等を設置し冷却してもよい。分散部8のガス通路2内は気化部22のヒータ21による熱影響を受けるためガス通路2内において原料溶液の溶剤と有機金属錯体との同時気化が生ずることなく、溶剤のみの気化が生じてしまう。そこで、ガス通路2内を流れれる原料溶液が分散したキャリアガスを冷却することにより溶剤のみの気化を防止する。特に、原料供給孔6より下流側の冷却が重要であり、少なくとも原料供給孔6の下流側の冷却を行う。冷却温度は、溶剤の沸点以下の温度である。例えば、THFの場合67°C以下である。特に、ガス出口7における温度が重要である。

## 【0064】

【0065】また、分散部を冷却することにより、長期間にわる使用に対してもガス通路内（特にガス出口）における炭化物による閉塞を生ずることがない。

## 【0066】

【0067】分散部本体1の下流側において、分散部本体1は気化管20に接続されている。分散部本体1と気化管20との接続は継手24により行われ、この部分が接続部23となる。

## 【0068】

【0069】気化部22は気化管20と加熱手段（ヒータ）21とから構成される。ヒータ21は気化管20内を流れる原料溶液が分散したキャリアガスを加熱し気化させるためのヒータである。ヒータ21としては例えばペルチェ素子を気化管20の外周に貼り付けることによ

り構成すればよい。

## 【0070】

【0071】気化管20としては、例えばSUS316Lなどのステンレス鋼を用いることが好ましい。気化管20の寸法は適宜決定すればよいが、例えば、外径3/4インチ、長さ100mmのものを用いればよい。

## 【0072】

【0073】気化管20の下流側端はMOCVD装置の反応管に接続されるが、本例では気化管20に酸素供給

- 10 手段として酸素供給口25を設けてあり、所定の温度に加熱された酸素をキャリアガスに混入せしめる得るようにしてある。

## 【0074】

【0075】まず、気化器への原料溶液の供給について述べる。

【0076】図3に示すように、原料供給口6には、それぞれ、リザーブタンク32a, 32b, 32c, 32dが、マスフローコントローラ30a, 30b, 30c, 30d及びバルブ31a, 31b, 31c, 31d

- 20 を介して接続されている。

## 【0077】

【0078】また、それぞれのリザーブタンク32a, 32b, 32c, 32dにはキャリアガスポンベ33に接続されている。

【0079】リザーブタンクの詳細を図4に示す。

## 【0080】

【0081】リザーブタンクには、原料溶液が充填されており、それぞれのリザーバータンク（内容積300cc、SUS製に3kgf/cm<sup>2</sup>のキャリアガスを送り込む。リザーバータンク内はキャリアガスにより加圧されるため、原料溶液は溶液と接している側の管内を押し上げられ液体用マスフローコントローラ（STEC製、フルスケール流量0.2cc/min）まで圧送され、ここで流量が制御され、気化器の原料供給入口29から原料供給孔6に輸送される。

## 【0082】

【0083】マスフローコントローラ（STEC製、フルスケール流量2L/min）で一定流量に制御されたキャリアガスによって反応部へ輸送される。同時にマス

- 40 フローコントローラ（STEC製、フルスケール流量2L/minで一定流量に制御された酸素（酸化剤）も反応部へ輸送する。

## 【0084】

【0085】原料溶液は、溶剤であるTHFに常温で液体または固体状の有機金属錯体を溶解しているため、そのまま放置しておくとTHF溶剤の蒸発によって有機金属錯体が析出し、最終的に固形状になる。したがって原液と接触した配管内が、これによって配管の閉塞などを生ずることが想定される。よって配管の閉塞を抑制する

- 50 ためには、成膜作業終了後の配管内および気化器内をT

HFで洗浄すればよいと考え、洗浄ラインを設けてある。洗浄は、液体用マスフローコントローラの出口側から気化器までの区間とし、作業終了後にTHFで洗い流すものである。

## 【0086】

【0087】バルブ31b, 31c, 31dを開とし、リザーブタンク32b, 32c, 32d内にキャリアガスを圧送した。原料溶液は、マスフローコントローラ(STEC製 フルスケール流量0.2cc/min)まで圧送され、ここで流量が制御され、溶液原料を気化器の原料供給孔6に輸送される。

## 【0088】

【0089】一方、キャリアガスを気化器のガス導入口から導入した。なお、キャリアガス側の圧力をかけすぎるとロッド10が飛び出すおそれがあるため、供給口側の最大圧力は3kgf/cm<sup>2</sup>以下とすることが好ましく、このとき通過可能な最大流量はおよそ1200cc/minであり、ガス通路2の通過流速は百数十m/sまで達する。

## 【0090】

【0091】気化器のガス通路2を流れるキャリアガスに原料供給孔6から原料溶液が滴下すると原料溶液はキャリアガスの高速流により剪断され、超微粒子化される。その結果原料溶液はキャリアガス中に超微粒子状態で分散する。原料溶液が超微粒子状態で分散したキャリアガス(原料ガス)は高速のまま気化部22に放出される。

## 【0092】

【0093】一定流量に制御された3種の原料溶液は、それぞれの原料供給入口29を介して原料供給孔6からガス通路2に流入し、高速気流となったキャリアガスとともにガス通路を移動した後、気化部22に放出される。分散部8においても、原料溶液は気化部22からの熱によって加熱されTHFの蒸発が促進されるため、原料供給入口29から原料供給孔6までの区間及びガス通路2の区間を水道水によって冷却する。

## 【0094】

【0095】分散部8から放出された、キャリアガス中に微粒子状に分散した原料溶液は、ヒータ21によって所定の温度に加熱された気化管20内部を輸送中に気化が促進されMOCVDの反応管に到達する直前に設けられた酸素供給口25からの所定の温度に加熱された酸素の混入によって混合気体となり、反応管に流入する。

## 【0096】

【0097】排気口42から真空ポンプ(図示せず)を接続し、約20分間の減圧操作により反応管44内の水分などの不純物を取り除き、排気口42下流のバルブ40を閉じた。

## 【0098】

【0099】気化器に冷却水を約400cc/minで

50

流した。一方、3kgf/cm<sup>2</sup>のキャリアガスを495cc/minで流し、反応管44内をキャリアガスで十分満たした後、バルブ40を開放した。ガス出口7における温度は67℃より低かった。

## 【0100】

【0101】気化管20内を200℃、反応管44からガスパック46までの区間及びガスパックを100℃、反応管44内を300℃～600℃に加熱した。

## 【0102】

【0103】リザーブタンク内をキャリアガスで加圧し、マスフローコントローラで所定の液体を流した。

## 【0104】

【0105】Sr(DPM)<sub>2</sub>、Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>、THFをそれぞれ0.04cc/min、0.08cc/min、0.08cc/min、0.2cc/minの流量で流した。

## 【0106】

【0107】20分後ガスパック46直前のバルブを開きガスパック46内に反応生成物を回収し、ガスクロマ

トグラフにて分析し、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物が一致するかどうかを調べた。その結果、本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物はよく一致した。

## 【0108】

【0109】また、分散部本体1のガス出口7側の外面における炭化物の付着量を測定した。その結果、炭化物の付着量はごくわずかであった。

## 【0110】

【0111】(比較例1)本例では、図1に示す装置において、冷却手段を取り除いた装置を用いて実施例1と同様の実験を行った。

## 【0112】

【0113】本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物は不十分であった。

## 【0114】

【0115】また、分散部本体1のガス出口7側の外面における炭化物の付着量を測定した結果は、炭化物の付着量は実施例1の場合の約5倍であった。

## 【0116】

【0117】(実施例2)図5に実施例2に係るMOCVD用気化器を示す。

## 【0118】

【0119】実施例1では接続部23についてもヒータ21による加熱を行っていたが、本例では、気化部22の外周にのみヒータを設けた。また、接続部23の外周には冷却手段50を設け、接続部23の冷却を行った。

【0120】他の点は実施例1と同様とした。

## 【0121】

11

12

【0122】本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物は実施例1の場合よりも良好な一致が見られた。

【0123】

【0124】また、分散部本体1のガス出口7側の外面における炭化物の付着量を測定した結果は、炭化物の付着量は実施例1の場合の約1/3倍であった。

【0125】

【0126】(実施例3)図6に実施例3に係るMOCVD用気化器を示す。

【0127】

【0128】本例では、接続部23の内部は、分散部8から気化部22に向かい内径が大きくなるテーパー51をなしている。かかるテーパー51のためその部分のデッドゾーンが無くなり、原料の滞留を防止することができる。

【0129】他の点は実施例1と同様とした。

【0130】

【0131】本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物は実施例2の場合よりも良好な一致が見られた。

【0132】

【0133】また、分散部本体1のガス出口7側の外面における炭化物の付着量を測定した結果は、炭化物の付着量は皆無に近かった。

【0134】

【0135】(実施例4)図7にガス通路の変形実施例を示す。

【0136】

【0137】図7(a)ではロッド10の表面に溝70を形成してあり、ロッド10の外径を分散部本体1の内部にあけた孔の内径とほぼ同一としてある。従って、ロッド10を孔にはめ込むだけで、偏心することなく孔内にロッド10を配置することができる。また、ビスなどを用いる必要もない。この溝70がガス通路となる。

【0138】

【0139】なお、溝70はロッド10の長手方向中心軸と平行に複数本形成してもよいが、ロッド10の表面に螺旋状に形成してもよい。螺旋状の場合にはより均一性に優れた原料ガスを得ることができる。

【0140】

【0141】図7(b)はロッド10に突部を設けた例である。突部の最も大きな径を分散部本体1の内部にあけた孔の内径とほぼ同一としてある。突部と突部との間と孔の内面とで形成される空間がガス通路となる。

【0142】

【0143】なお、(a), (b)に示した例は、ロッド10の表面に加工を施してた例であるが、ロッドとして断面円形のものを用い、孔の方に凹部を設けてガス通路としてもよいことはいうまでもない。

【0144】

【0145】(実施例5)図8に基づき実施例5を説明する。

【0146】

【0147】本例のMOCVD用気化器は、内部に形成されたガス通路と、ガス通路に加圧されたキャリアガス3を導入するためのガス導入口4と、ガス通路に原料溶液5a, 5bを供給するための手段と、原料溶液5a, 5bを含むキャリアガスを気化部22に送るためのガス

10 出口7と、を有する分散部8と、一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が前ガス出口7に接続された気化管20と、気化管20を加熱するための加熱手段と、を有し、分散部8から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部22と、を有し、分散部8は、円筒状中空部を有する分散部本体1と、円筒状中空部の内径より小さな外径を有するロッド10とを有し、ロッド10の外周の気化器22側に1又は2以上の螺旋状の溝60を有し、ロッド10は該円筒状中空部に挿入されている。

【0148】

【0149】高速のキャリアガス3が流れるガス通路に原料溶液5が供給されると、原料溶液は剪断・霧化される。すなわち、液体である原料溶液は、キャリアガスの高速流により剪断され、粒子化される。粒子化した原料溶液は粒子状態でキャリアガス中に分散しする。この点は、実施例1と同様である。

【0150】なお、剪断・霧化を最適に行うためには、次ぎの条件が好ましい。

【0151】

【0152】原料溶液5の供給は、0.01~1cc/minで行なうことが好ましく、0.05~0.5cc/minで行なうことがより好ましく、0.1~0.3cc/minで行なうことがさらに好ましい。複数の原料溶液(溶剤を含む)を同時に供給する場合には、そのトータル量である。

【0153】

【0154】また、キャリアガスは50~300m/sの速度で供給することが好ましく、100~200m/secの速度で供給することがより好ましい。

【0155】

【0156】本例では、ロッド10の外周には、螺旋状の溝60が形成しており、かつ、分散部本体1とロッド10との間には隙間空間が存在するため、霧化状態となった原料溶液を含むキャリアガスはこの隙間空間を直進流として直進するとともに、螺旋状の溝60に沿って旋回流を形成する。

【0157】

【0158】このように、直進流と旋回流とが併存する状態において霧化した原料溶液はキャリアガス中に一様に分散することを本発明者は見いだしたのである。直進

50

流と旋回流とが併存すると何故に一様の分散が得られるのかの理由は必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。旋回流の存在により、流れに遠心力が働き、二次の流れが生じる。この二次の流れにより、原料及びキャリアガスの混合が促進される。すなわち、旋回流の遠心効果により流れに対して直角方向に2次的な派生流が生じ、これによって霧化した原料溶液がキャリアガス中により一様に分散するものと思われる。

## 【0159】

【0160】以下、本実施例をより詳細に説明する。

【0161】本実施例では、一例として4種類の原料溶液5a, 5b, 5c, 5d(5a, 5b, 5cは有機金属原料、5dはTHFなどの溶剤原料)をガス通路に供給するように構成されている。

## 【0162】

【0163】それぞれ霧化し、超微粒子状となった原料溶液を含むキャリアガス(「原料ガス」という)を混合するために、本例では、ロッド10の原料供給孔6に対応する部分の下流部分に螺旋状の溝のない部分を設けてある。この部分はプレミキシング部65となる。プレミキシング部65において、3種類の有機金属の原料ガスはある程度混合され、さらに、下流の螺旋構造の領域において完全な混合原料ガスとなる。均一な混合原料ガスを得るためにには、このミキシング部65の長さは、5~20mmが好ましく、8~15mmがより好ましい。この範囲外の場合、3種類の有機金属の原料ガスのうち1種類のみの濃度が高い混合原料ガスが気化部22に送られてしまうことがある。

## 【0164】

【0165】本例では、ロッド10の上流側の端部66には、平行部67とテーパ部58とを設けてある。分散部本体1の円筒中空部にも平行部67とテーパ部58に対応した、ロッド10の平行部67の外径と同じ内径の平行部と、ロッド10のテーパーと同じテーパのテーパ部とを設けてある。従って、ロッド10を図面上左側から挿入すれば、ロッド10は分散部本体1の中空部内に保持される。

## 【0166】

【0167】本例では、実施例1の場合とは異なり、ロッド10にテーパを設けて保持しているため、3kgf/cm<sup>2</sup>よりも高圧のキャリアガスを用いてもロッド10の移動を防止することができる。すなわち、図8に示す保持技術を採用すれば、3kgf/cm<sup>2</sup>以上の圧力でキャリアガスを流すことができる。その結果、より高速のキャリアガスの供給が可能となる。すなわち、50~300mm/sの高速のキャリアガスの供給も可能となる。前記した他の実施例においてもこの保持技術を採用すれば同様である。

## 【0168】

\* 【0169】なお、ロッド10の原料供給孔6に対応する部分には、図9(b)に示すように、キャリアガスの通路として溝67a, 67b, 67c, 67dを形成しておく。各溝67a, 67b, 67c, 67dの深さとしては、0.005~0.1mmが好ましい。0.005mm未溝では溝の成形加工が困難となる。また、0.01~0.05がより好ましい。この範囲とすることにより目詰まりなどの発生がなくなる。また、高速流が得られやすい。

## 10 【0170】

【0171】ロッド10の保持、ガス通路の形成については、実施例1における図1に示す構成その他の構成を採用してもかまわない。

## 【0172】

【0173】螺旋状の溝60は、図9(a)に示すように、1本でもよいが、図10に示すように複数本でもよい。また、螺旋状の溝を複数本形成する場合には、クロスさせてもよい。クロスさせた場合には、より均一に分散した原料ガスが得られる。

## 20 【0174】

【0175】螺旋状の溝60の寸法・形状には特に限定されず、図9(c)に示した寸法・形状が一例としてあげられる。

## 【0176】

【0177】なお、本例では、図8に示すとおり、ガス通路は、冷却水18により冷却している。

## 【0178】

【0179】また、本例では、分散部22の入口手前において、拡張部69を独立して設けてある。この拡張部69は実施例3において、述べた原料ガスの滞留を防止するための部分である。もちろん、拡張部69を独立して設ける必要はなく、図6に示したように一体化した構成としてもよい。

## 【0180】

【0181】拡張部69における拡張角度θとしては、5~10度が好ましい。θがこの範囲の場合、旋回流を壊すことなく原料ガスを分散部に供給することができる。また、θがこの範囲の場合、拡大による流体抵抗が最小となり、また、デッドの存在が最小となり、デッドゾーンの存在による渦流の存在を最小にできる。なお、θとしては、6~7度がより好ましい。なお、図6に示した実施例の場合においても好ましいθの範囲は同様である。

## 【0182】

【0183】(実施例6)図8に示す装置を用い、次ぎなる条件で原料溶液及びキャリアガスの供給を行い、原料ガスにおける均一性を調べた。

## 【0184】

【0185】

原料溶液滴下量: Sr (DPM): 0.04cc/min

Bi (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 0.08cc/min  
 Ta (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> 0.08cc/min  
 THF 0.2cc/min

キャリアガス：窒素ガス  
 10~350m/s

## 【0186】

【0187】気化装置としては図8に示す装置を用いた。ただ、ロッドとしては、図9に示すロッドにおいて螺旋溝が形成されていないロッドを用いた。

## 【0188】

【0189】原料溶液を原料供給孔6から供給するとともにキャリアガスをその速度を各種変化させた。なお、原料供給孔からは、溝67aにはSr (DPM)<sub>2</sub>、溝67bにはBi (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、溝67cにはTa (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>、溝67dにはTHFをそれぞれ供給した。

## 【0190】

【0191】気化部における加熱を行わず、ガス出口7において原料ガスを採取し、採取した原料ガスにおける原料溶液の粒子径の測定を行った。

## 【0192】

【0193】その結果を相対値(図12(a))に示す従来例に係る装置を用いた場合を1とする)として図11に示す。図11からわかるように、流速を50m/s以上とすることにより分散粒子径は小さくなり、100m/s以上とすることにより分散粒子径はさらに小さくなる。ただ、200m/s以上としても分散粒子径は飽和する。従って、100~200m/sがより好ましい範囲である。

## 【0194】

【0195】(実施例7)本例では、ロッドとして螺旋溝を形成したロッドを使用した。

【0196】他の点は実施例6と同様とした。

## 【0197】

【0198】実施例6では、溝の延長部において、溝に供給された原料溶液の濃度が濃かった。すなわち、すなわち、溝67aの延長部では、Sr (DPM)<sub>2</sub>が、溝67bの延長部ではBi (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>が、溝67cの延長部ではTa (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>がそれ他の濃度が高かった。

## 【0199】

【0200】しかし、本例では、螺旋溝の端において得られた混合原料ガスはどの部分においても各有機金属原料が均一であった。

## 【0201】

## 【0202】

## 【0203】

【発明の効果】本発明によれば、目詰まりなどを起こすことなく長期使用が可能であり、かつ、反応部への安定的な原料供給が可能なMOCVD用気化器を提供することができる。

## \*【0204】

【0205】本発明によれば、有機金属材料が均一分散された気化ガスを得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

10 【図1】実施例1に係るMOCVD用気化器の要部を示す断面図である。

【図2】実施例1に係るMOCVD用気化器の全体断面図である。

【図3】MOCVDのシステム図である。

【図4】リザーブタンクの正面図である。

【図5】実施例2に係るMOCVD用気化器の要部を示す断面図である。

【図6】実施例3に係るMOCVD用気化器の要部を示す断面図である。

20 【図7】(a), (b)ともに、実施例4に係り、MOCVD用気化器のガス通路の変形例を示す断面図である。

【図8】実施例5に係るMOCVD用気化器を示す断面図である。

【図9】実施例5に係るMOCVD用気化器に使用するロッドを示し、(a)は側面図、(b)はX-X断面図、(c)はY-Y断面図である。

【図10】図9(a)の変形例を示す側面図である。

【図11】実施例6における実験結果を示すグラフである。

【図12】(a), (b)ともに従来のMOCVD用気化器を示す断面図である。

## 【符号の説明】

1 分散部本体、

2 ガス通路、

3 キャリアガス、

4 ガス導入口、

5 原料溶液、

6 原料供給孔、

7 ガス出口、

8 分散部、

9a, 9b, 9c, 9d ピス、

10 ロッド、

18 冷却するための手段(冷却水)、

20 気化管、

21 加熱手段(ヒータ)、

22 気化部、

23 接続部、

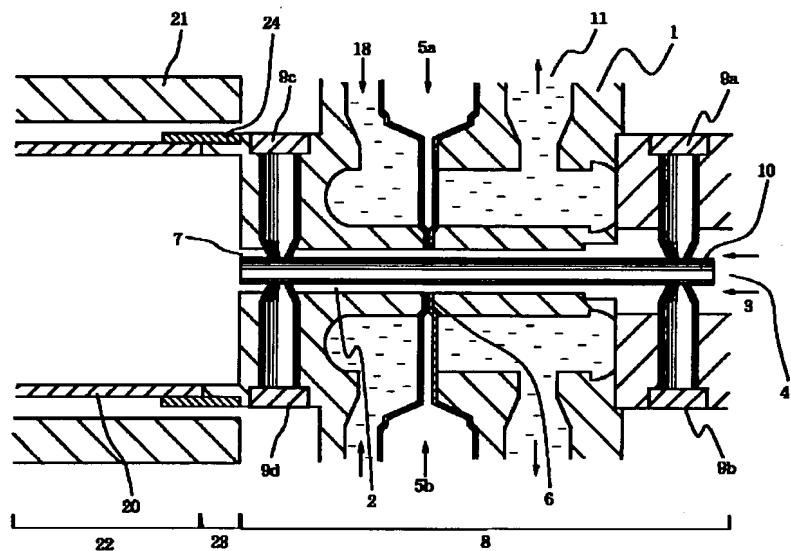
24 雜手、

\*50 25 酸素導入手段(酸素供給口)、

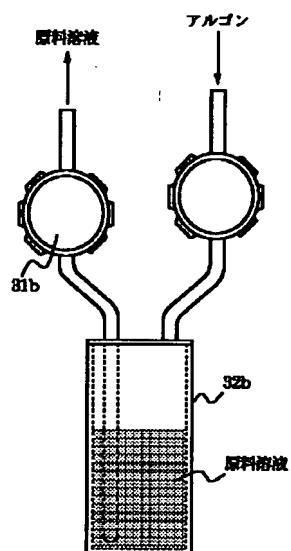
29 原料供給入口、  
 30a, 30b, 30c, 30d マスフローコントローラー、  
 31a, 31b, 31c, 31d バルブ、  
 32a, 32b, 32c, 32d リザーブタンク、  
 33 キャリアガスポンベ、

42 排気口、  
 40 バルブ、  
 44 反応管、  
 46 ガスパック、  
 51 テーパー、  
 70 溝。

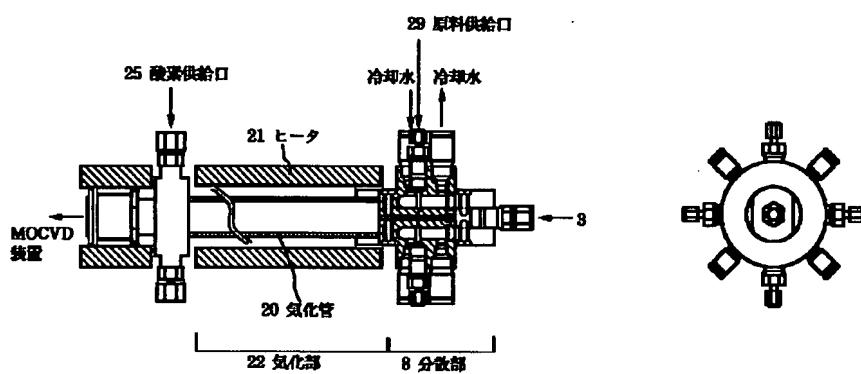
【図1】



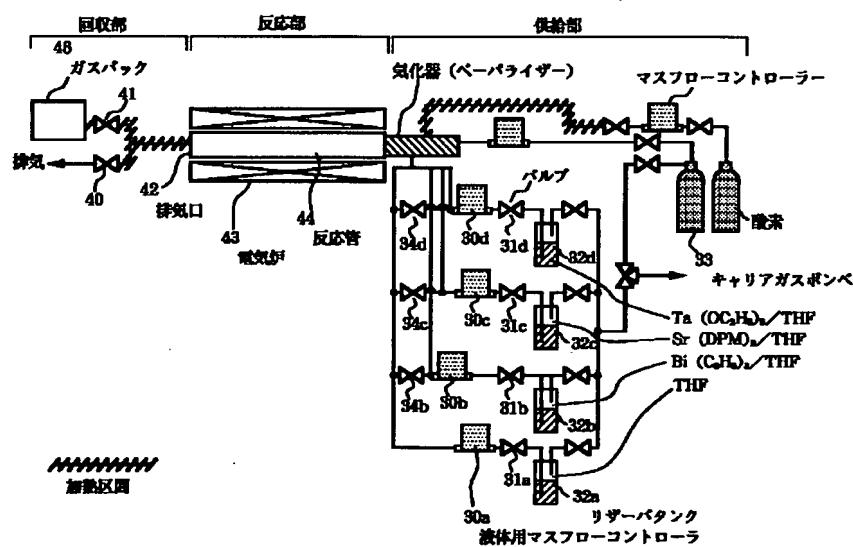
【図4】



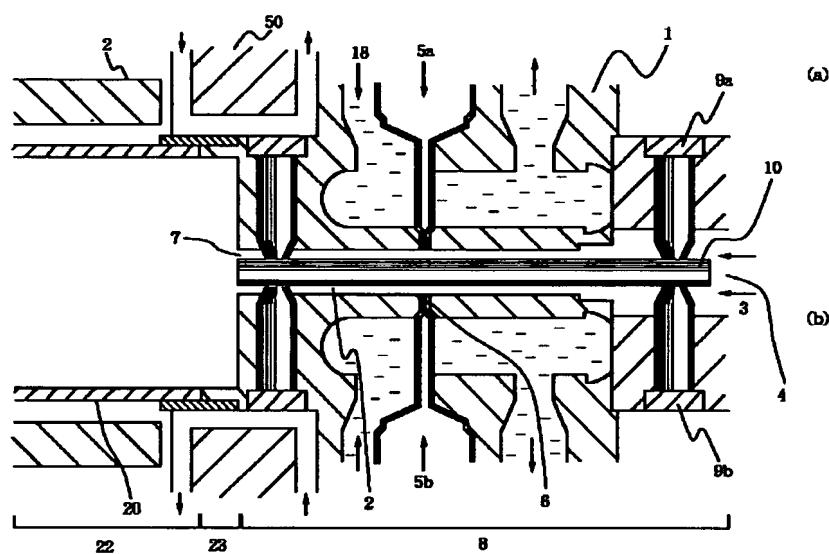
【図2】



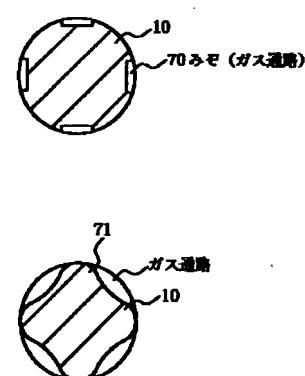
【図3】



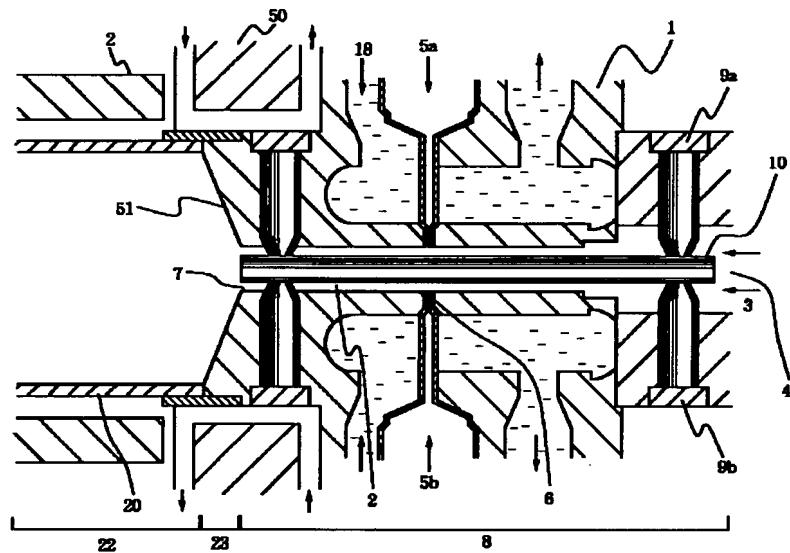
【図5】



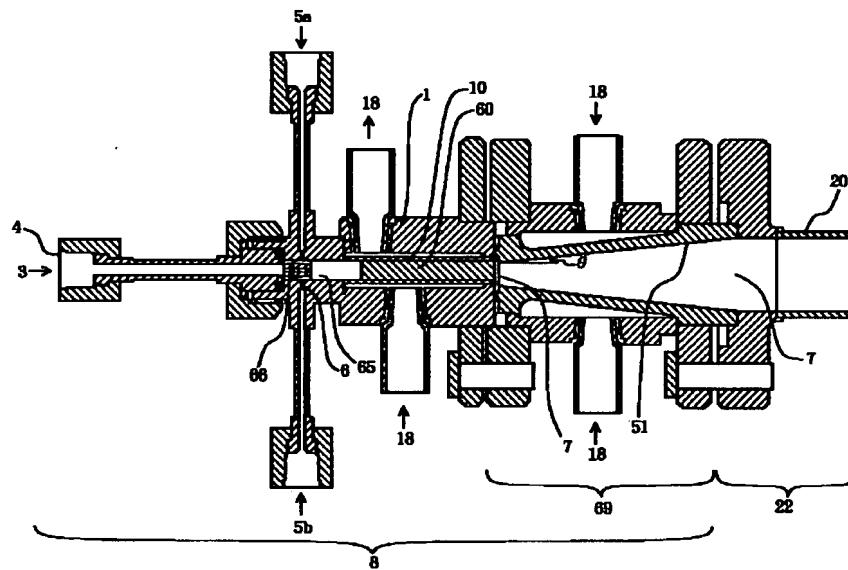
【図7】



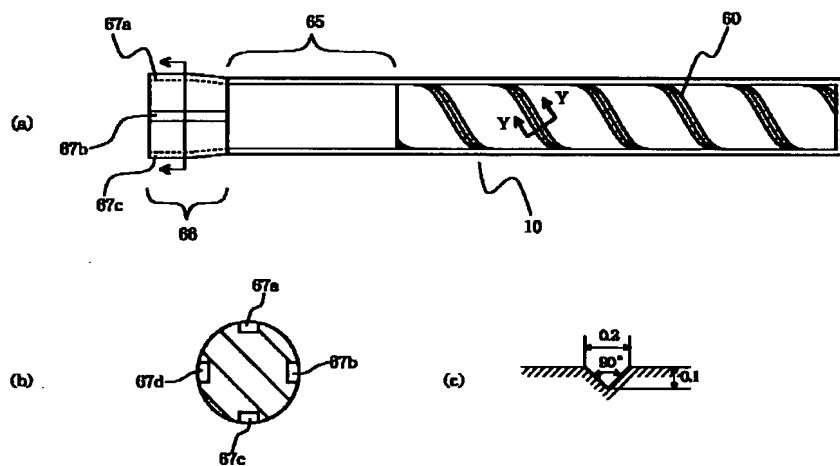
【図6】



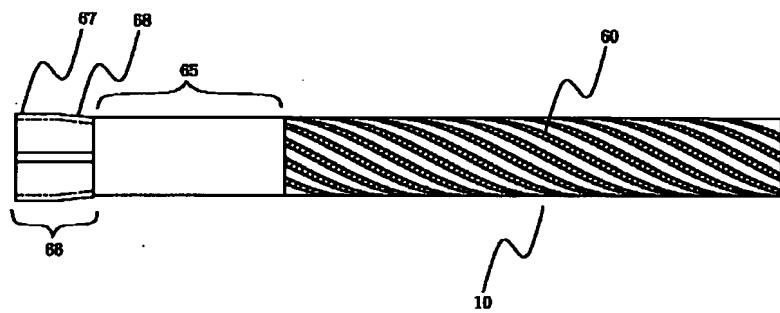
【図8】



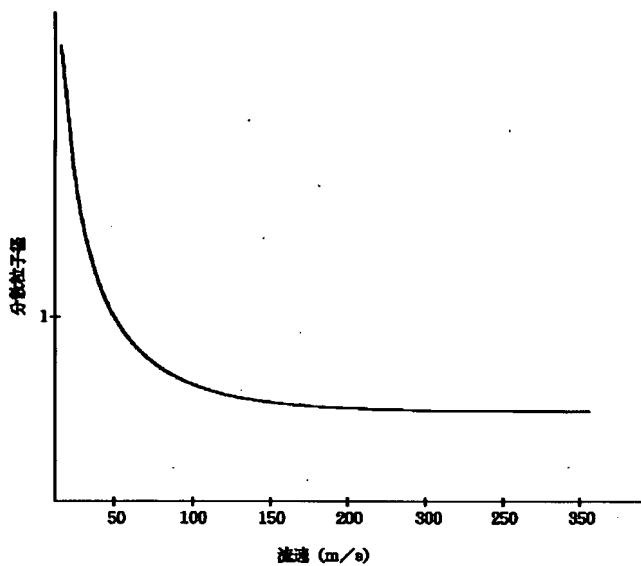
【図9】



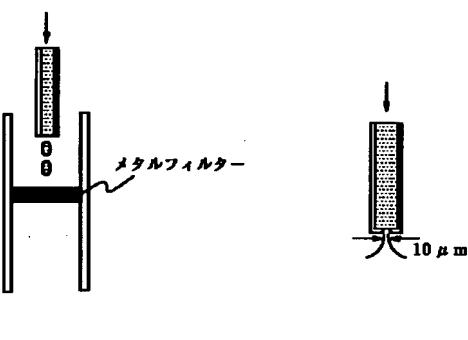
【図10】



【図11】



【図12】



## 【手続補正書】

【提出日】平成11年1月25日(1999.1.25)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】MOCVD用気化器及び原料溶液の  
気化方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ①内部に形成されたガス通路と、  
該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するための  
ガス導入口と、  
該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、  
原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス  
出口と、を有する分散部と；  
②一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が前  
記ガス出口に接続された気化管と、  
該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、  
前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリア  
ガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、  
③前記分散部は、円筒状中空部を有する分散部本体と、  
該円筒状中空部の内径より小さな外径を有するロッドと  
を有し、  
該ロッドは、その外周の気化器側に1又は2以上の螺旋  
状の溝を有し、かつ、該円筒状中空部に挿入されている  
ことを特徴とするMOCVD用気化器。

【請求項2】 前記分散部と前記気化部とを接続する部  
分を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴とする  
請求項1記載のMOCVD用気化器。  
【請求項3】 前記分散部と前記気化部とを接続する部  
分は、分散部側から気化部側に向かい内径が大きくなる  
テーパーをなしていることを特徴とする請求項1または  
2記載のMOCVD用気化器。

【請求項4】 前記分散部は、円筒状中空部を有する分  
散部本体と、該円筒状中空部の内径より小さな外径を有  
するロッドとを有し、  
該ロッドは該円筒状中空部に挿入されていることを特徴  
とする請求項1ないし3のいずれか1項記載のMOCV  
D用気化器。

【請求項5】 前記分散部は、円筒状中空部を有する分  
散部本体と、該円筒状中空部の内径とほぼ同じ外径を有  
するロッドとを有し、  
該ロッドの外周には1又は2以上の溝が形成され、  
該ロッドは該円筒状中空部に挿入されていることを特徴  
とする請求項1ないし3のいずれか1項記載のMOCV  
D用気化器。

【請求項6】 前記溝は直線状の溝であることを特徴と  
する請求項5記載のMOCVD用気化器。

【請求項7】 前記溝は螺旋状の溝であることを特徴と  
するMOCVD用気化器。

【請求項8】 ①内部に形成されたガス通路と、  
該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するための  
ガス導入口と、

該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、  
原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス  
出口と、を有する分散部と；  
②一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が前  
記ガス出口に接続された気化管と、  
該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、  
前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリア  
ガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、  
③前記分散部は、円筒状中空部を有する分散部本体と、  
該円筒状中空部の内径より小さな外径を有するロッドと  
を有し、  
該ロッドは、その外周の気化器側に1又は2以上の螺旋  
状の溝を有し、かつ、該円筒状中空部に挿入されている  
ことを特徴とするMOCVD用気化器。

【請求項9】 前記ガス通路を冷却するための手段を設  
けたことを特徴とする請求項8記載のMOCVD用気化  
器。

【請求項10】 前記接続部を冷却するための冷却手段  
を設けたことを特徴とする請求項9記載のMOCVD用  
気化器。

【請求項11】 前記接続部は、分散部側から気化部側  
に向かい内径が大きくなるテーパーをなしていることを  
特徴とする請求項9または10記載のMOCVD用気化  
器。

【請求項12】 前記ロッド表面は電解研磨された表面  
であることを特徴とする請求項8ないし11のいずれか  
1項記載のMOCVD用気化器。

【請求項13】 該ガス通路を冷却するための手段を設  
けたことを特徴とする請求項8ないし12のいずれか1  
項記載のMOCVD用気化器。

【請求項14】 前記分散部と前記気化部とを接続する  
部分を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴と  
する請求項8ないし13のいずれか1項記載のMOCVD  
用気化器。

【請求項15】 前記分散部と前記気化部とを接続する  
部分は、分散部側から気化部側に向かい内径が大きくな  
るテーパーをなしていることを特徴とする請求項8ない  
し14のいずれか1項記載のMOCVD用気化器。

【請求項16】 ガス通路に原料溶液を滴下し、該滴下  
した原料溶液に向けてキャリアガスを50~300m/  
sの流速で噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧  
化させて原料ガスとし、次いで、該原料ガスを気化部に  
供給し気化させることを特徴とするMOCVD用原料溶  
液の気化方法。

【請求項17】 原料溶液を0.01~1cc/min  
で滴下することを特徴とする請求項16記載のMOCV

## D用原料溶液の気化方法。

【請求項18】 原料溶液を滴下した部分から下流においては、キャリアガスないし原料ガスを、螺旋流と該螺旋流上層を流れる直進流とを併存させて流すことを特徴とする請求項16または17記載のMOCVD用原料溶液の気化方法。

【請求項19】 原料溶液を滴下した部分から前記気化部までの間において、原料ガスを冷却することを特徴とする請求項15ないし18のいずれか1項記載のMOCVD用原料溶液の気化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、MOCVD用気化器及びMOCVD用原料溶液の気化方法に関する。

## 【0002】

【発明の背景】 DRAMの開発において問題となるのは、微細化にともなう記憶キヤバシタンスである。ソフトエラーなどの点からはキヤバシタンスは前の世代と同程度が要求されるため何らかの対策を必要としている。この対策として1Mまでのセル構造はプレーナ構造であったものが、4Mからスタック構造、トレンチ構造と称される立体構造が取り入れられ、キヤバシタ面積の増加を図ってきた。また誘電膜も基板Siの熱酸化膜からボリSi上で熱酸化膜とCVD窒化膜を積層する膜（この積層された膜を一般にON膜という。）が採用された。16MDRAMでは、さらに容量に寄与する面積を増加させるため、スタック型では側面を利用する厚膜型、アレーの裏面も利用するフィン型などが取り入れられた。

【0003】しかし、このような立体構造ではプロセスの複雑化による工程数の増加ならびに段差の増大による

歩留りの低下が問題視され、256Mビット以降の実現は困難であるとされている。そのため現在のDRAMの構造を変えずに更に集積度を増加させるための1つの道として、キヤバシタンスの誘電体を誘電率の高い強誘電体のものに切り替えていく方法が考え出された。そして、誘電率の高い誘電体薄膜としてTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HfO<sub>2</sub>などが高誘電率単金属常誘電体酸化物の薄膜がまず注目された。それぞれの比誘電率はTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が2.8、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1.6、HfO<sub>2</sub>が2.4程度であり、SiO<sub>2</sub>の4~7倍である。

【0004】しかし256MDRAM以降での適用には、立体キヤバシタ構造が必要である。これらの酸化物よりさらに高い比誘電率をもち、DRAMへの適用が期待される材料として、(Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub>、Pb(Zr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>)O<sub>3</sub>、(Pb<sub>a</sub>Li<sub>1-a</sub>)(Zr<sub>b</sub>Ti<sub>1-b</sub>)O<sub>3</sub>の3種類が有力視されている。また、超電導材料と非常に似た結晶構造を持つBi系の層状強誘電体材料も有望であり、特にY1材と称されるSrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub>が、低電圧駆動と疲労特性に優れている点から、近年大きく注目されている。

【0005】一般にSrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub>強誘電体薄膜形成は、実用的かつ将来性のあるMOCVD（有機金属気相成長）法で行われている。

【0006】強誘電体薄膜の原料は、一般的に3種類の有機金属錯体Sr(DPM)<sub>2</sub>、Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>及びTa(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>であり、それぞれTHF（テトラヒドロフラン）溶剤に溶かし、溶液として使用されている。なお、DPMはジビバイロイメタンの略である。それぞれの材料特性を表1に示す。

## 【0007】

【表1】

	沸点(℃)／圧力(mmHg)	融点(℃)
Sr(DPM) <sub>2</sub>	242/14	78
Bi(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	270~280/1	201
Ta(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>	146/0.15	22
THF	67	-109

【0008】MOCVD法に用いる装置は、SrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub>薄膜原料を気相反応及び表面反応させ成膜を行わせる反応部、SrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub>薄膜原料並びに酸化剤を反応部へ供給する供給部、反応部での生成物を採取する回収部から構成される。そして、供給部は薄膜原料を気化させるための気化器が設けられている。

【0009】従来、気化器に関する技術としては、図12に示すものが知られている。図12(a)に示すものはメタルフィルター式と称されるものであり、周囲に存在する気体とSrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub>強誘電体薄膜原料溶液との接触面積を増加させる目的で用いられたメタルフィ

ルターに、所定の温度に加熱された原料溶液を滴下することにより気化を行う方法である。

【0010】しかし、この技術においては、数回の気化でメタルフィルターが詰まり、長期使用に耐えられないという問題を有している。

【0011】図12(b)は原料溶液に30kgf/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて10μmの細孔から原料溶液を放出させ膨張によって原料溶液を気化させる技術である。

【0012】しかし、この技術においては、数回の使用により細孔が詰まり、やはり長期の使用に耐えられないという問題を有している。

【0013】また、原料溶液が、複数の有機金属錯体の混合溶液、例えば、Sr(DPM)<sub>2</sub>/THFとBi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/THFとTa(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>/THFの混合溶液であり、この混合溶液を加熱によって気化する場合、蒸気圧の最も高い溶剤（この場合THF）がいち早く気化し、加熱面上には有機金属錯体が析出付着するため反応部への安定な原料供給ができないという問題が生ずる。

【0014】さらに、MOCVDにおいて、均一性に優れた膜を得るために原料溶液が均一に分散した気化ガスを得ることが要請される。しかし、上記従来技術では必ずしもかかる要請に応えきれていない。

#### 【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、目詰まりなどを起こすことがなく長期使用が可能であり、かつ、反応部への安定的な原料供給が可能なMOCVD用気化器を提供することを目的とする。

【0016】本発明は、原料溶液が均一に分散した気化ガスを得ることができるMOCVD用気化器及び原料溶液の気化方法を提供することを目的とする。

#### 【0017】

【課題を解決するための手段】本発明のMOCVD用気化器は、

①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、該ガス通路を冷却するための手段と、を有する分散部と；

②一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有することを特徴とする。

【0018】本発明のMOCVD用気化器は、

①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、を有する分散部と；

②一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、

③前記分散部は、円筒状中空部を有する分散部本体と、該円筒状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、該ロッドは、その外周の気化器側に1又は2以上の螺旋状の溝を有し、かつ、該円筒状中空部に挿入されていることを特徴とする。

#### 【0019】本発明のMOCVD用原料溶液の気化方法

は、原料溶液を、ガス通路に0.01~1cc/minの速度でガス通路に滴下し、該滴下した原料溶液に向けて1~10kgwf/cm<sup>2</sup>の圧力のキャリアガスを500~2000cc/sの流量で噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ガスとし、次いで、該原料ガスを気化部に供給し気化させることを特徴とする。

#### 【0020】

【実施例】（実施例1）図1に実施例1に係るMOCVD用気化器を示す。

【0021】本例では、分散部を構成する分散部本体1の内部に形成されたガス通路2と、ガス通路2に加圧されたキャリアガス3を導入するためのガス導入口4と、ガス通路2を通過するキャリアガスに原料溶液5を供給するための手段（原料供給孔）6と、分散された原料溶液5を含むキャリアガスを気化部22に送るためのガス出口7と、ガス通路2内を流れるキャリアガスを冷却するための手段（冷却水）18と、を有する分散部8と、一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が分散部8のガス出口7に接続された気化管20と、気化管20を加熱するための加熱手段（ヒータ）21と、を有し、前記分散部8から送られてきた、原料溶液が分散されたキャリアガスを加熱して気化させるための気化部22と、を有する。

【0022】以下、本実施例をより詳細に説明する。本例では、分散部本体1の内部に4.50mm径の孔（円筒状中空部）をあけ、その孔の中心に位置するように、孔の内径よりも大きな外径を有する（4.48mm径）ロッド10を埋め込む。分散部本体とロッド10との間に形成された空間によりガス通路2が形成される。ロッド10はビス9a, 9b, 9c, 9dにより固定されている。なお、ガス通路2の幅は0.01mmとなる。

【0023】なお、ガス通路の幅としては、0.005~0.10mmが好ましい。0.005mm未溝では加工が困難である。0.10mmを超えるとキャリアガスを高速化するために高圧のキャリアガスを用いる必要が生じてしまう。

【0024】このガス通路2の一端にはガス導入口4が設けられている。ガス導入口4にはキャリアガス（例えばN<sub>2</sub>, Ar）源（図示せず）が接続されている。

【0025】分散部本体1のほぼ中央の側部には、ガス通路2に連通せしめて原料供給孔6を設けてあり、原料溶液5をガス通路2に滴下して、原料溶液5をガス通路2を通過するキャリアガスに原料溶液5を分散させることができる。

【0026】ガス通路2の一端には、気化部22の気化管20に連通するガス出口7が設けられている。

【0027】分散部本体1には、冷却水18を流すための空間11が形成されており、この空間内に冷却水8を流すことによりガス通路2内を流れるキャリアガスを冷

却する。あるいはこの空間の代わりに例えばペルチェ素子等を設置し冷却してもよい。分散部8のガス通路2内は気化部22のヒータ21による熱影響を受けるためガス通路2内において原料溶液の溶剤と有機金属錯体との同時気化が生ずることなく、溶剤のみの気化が生じてしまう。そこで、ガス通路2内を流れれる原料溶液が分散したキャリアガスを冷却することにより溶剤のみの気化を防止する。特に、原料供給孔6より下流側の冷却が重要であり、少なくとも原料供給孔6の下流側の冷却を行う。冷却温度は、溶剤の沸点以下の温度である。例えば、THFの場合67°C以下である。特に、ガス出口7における温度が重要である。

【0028】また、分散部を冷却することにより、長期間にわる使用に対してもガス通路内（特にガス出口）における炭化物による閉塞を生ずることがない。

【0029】分散部本体1の下流側において、分散部本体1は気化管20に接続されている。分散部本体1と気化管20との接続は蝶手24により行われ、この部分が接続部23となる。

【0030】気化部22は気化管20と加熱手段（ヒータ）21とから構成される。ヒータ21は気化管20内を流れる原料溶液が分散したキャリアガスを加熱し気化させるためのヒータである。ヒータ21としては例えばペルチェ素子を気化管20の外周に貼り付けることにより構成すればよい。

【0031】気化管20としては、例えばSUS316Lなどのステンレス鋼を用いることが好ましい。気化管20の寸法は適宜決定すればよいが、例えば、外径3/4インチ、長さ100mmのものを用いればよい。

【0032】気化管20の下流側端はMOCVD装置の反応管に接続されるが、本例では気化管20に酸素供給手段として酸素供給口25を設けてあり、所定の温度に加熱された酸素をキャリアガスに混入せしめる得るようにしてある。

【0033】まず、気化器への原料溶液の供給について述べる。図3に示すように、原料供給口6には、それぞれ、リザーブタンク32a, 32b, 32c, 32dが、マスフローコントローラ30a, 30b, 30c, 30d及びバルブ31a, 31b, 31c, 31dを介して接続されている。

【0034】また、それぞれのリザーブタンク32a, 32b, 32c, 32dにはキャリアガスポンベ33に接続されている。リザーブタンクの詳細を図4に示す。

【0035】リザーブタンクには、原料溶液が充填されており、それぞれのリザーバータンク（内容積300cc、SUS製に3kgf/cm<sup>2</sup>のキャリアガスを送り込む。リザーブタンク内はキャリアガスにより加圧されるため、原料溶液は溶液と接している側の管内を押し上げられ液体用マスフローコントローラ（STEC製、フルスケール流量0.2cc/min）まで圧送され、

ここで流量が制御され、気化器の原料供給入口29から原料供給孔6に輸送される。

【0036】マスフローコントローラ（STEC製、フルスケール流量2L/min）で一定流量に制御されたキャリアガスによって反応部へ輸送される。同時にマスフローコントローラ（STEC製、フルスケール流量2L/minで一定流量に制御された酸素（酸化剤）も反応部へ輸送する。

【0037】原料溶液は、溶剤であるTHFに常温で液体または固体状の有機金属錯体を溶解しているため、そのまま放置しておくとTHF溶剤の蒸発によって有機金属錯体が析出し、最終的に固形状になる。したがって原液と接触した配管内が、これによって配管の閉塞などを生ずることが想定される。よって配管の閉塞を抑制するためには、成膜作業終了後の配管内および気化器内をTHFで洗浄すればよいと考え、洗浄ラインを設けてある。洗浄は、液体用マスフローコントローラの出口側から気化器までの区間とし、作業終了後にTHFで洗い流すものである。

【0038】バルブ31b, 31c, 31dを開とし、リザーブタンク32b, 32c, 32d内にキャリアガスを圧送した。原料溶液は、マスフローコントローラ（STEC製 フルスケール流量0.2cc/min）まで圧送され、ここで流量が制御され、溶液原料を気化器の原料供給孔6に輸送される。

【0039】一方、キャリアガスを気化器のガス導入口から導入した。なお、キャリアガス側の圧力をかけすぎるとロッド10が飛び出すおそれがあるため、供給口側の最大圧力は3kgf/cm<sup>2</sup>以下とすることが好ましく、このとき通過可能な最大流量はおよそ1200cc/minであり、ガス通路2の通過流速は百数十m/sまで達する。

【0040】気化器のガス通路2を流れるキャリアガスに原料供給孔6から原料溶液が滴下すると原料溶液はキャリアガスの高速流により剪断され、超微粒子化される。その結果原料溶液はキャリアガス中に超微粒子状態で分散する。原料溶液が超微粒子状態で分散したキャリアガス（原料ガス）は高速のまま気化部22に放出される。

【0041】一定流量に制御された3種の原料溶液は、それぞれの原料供給入口29を介して原料供給孔6からガス通路2に流入し、高速気流となったキャリアガスとともにガス通路を移動した後、気化部22に放出される。分散部8においても、原料溶液は気化部22からの熱によって加熱されTHFの蒸発が促進されるため、原料供給入口29から原料供給孔6までの区間及びガス通路2の区間を水道水によって冷却する。

【0042】分散部8から放出された、キャリアガス中に微粒子状に分散した原料溶液は、ヒータ21によって所定の温度に加熱された気化管20内部を輸送中に気化

が促進されMOCVDの反応管に到達する直前に設けられた酸素供給口25からの所定の温度に加熱された酸素の混入によって混合気体となり、反応管に流入する。

【0043】排気口42から真空ポンプ(図示せず)を接続し、約20分間の減圧操作により反応管44内の水分などの不純物を取り除き、排気口42下流のバルブ40を開じた。

【0044】気化器に冷却水を約400cc/minで流した。一方、3kgf/cm<sup>2</sup>のキャリアガスを49.5cc/minで流し、反応管44内をキャリアガスで十分満たした後、バルブ40を開放した。ガス出口7における温度は67°Cより低かった。

【0045】気化管20内を200°C、反応管44からガスパック46までの区間及びガスパックを100°C、反応管44内を300°C~600°Cに加熱した。

【0046】リザーブタンク内をキャリアガスで加圧し、マスフローコントローラで所定の液体を流した。

【0047】Sr(DPM)<sub>2</sub>、Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>、THFをそれぞれ0.04cc/min、0.08cc/min、0.08cc/min、0.2cc/minの流量で流した。

【0048】20分後ガスパック46直前のバルブを開きガスパック46内に反応生成物を回収し、ガスクロマトグラフにて分析し、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物が一致するかどうかを調べた。その結果、本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物はよく一致した。

【0049】また、分散部本体1のガス出口7側の外面における炭化物の付着量を測定した。その結果、炭化物の付着量はごくわずかであった。

【0050】(比較例1)本例では、図1に示す装置において、冷却手段を取り除いた装置を用いて実施例1と同様の実験を行った。

【0051】本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物は不十分であった。

【0052】また、分散部本体1のガス出口7側の外面における炭化物の付着量を測定した結果は、炭化物の付着量は実施例1の場合の約5倍であった。

【0053】(実施例2)図5に実施例2に係るMOCVD用気化器を示す。実施例1では接続部23についてもヒータ21による加熱を行っていたが、本例では、気化部22の外周にのみヒータを設けた。また、接続部23の外周には冷却手段50を設け、接続部23の冷却を行った。他の点は実施例1と同様とした。

【0054】本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物は実施例1の場合よりも良好な一致が見られた。

【0055】また、分散部本体1のガス出口7側の外面

における炭化物の付着量を測定した結果は、炭化物の付着量は実施例1の場合の約1/3倍であった。

【0056】(実施例3)図6に実施例3に係るMOCVD用気化器を示す。

【0057】本例では、接続部23の内部は、分散部8から気化部22に向かい内径が大きくなるテーパー51をなしている。かかるテーパー51のためその部分のデッドゾーンが無くなり、原料の滞留を防止することができる。他の点は実施例1と同様とした。

【0058】本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物は実施例2の場合よりも良好な一致が見られた。

【0059】また、分散部本体1のガス出口7側の外面における炭化物の付着量を測定した結果は、炭化物の付着量は皆無に近かった。

【0060】(実施例4)図7にガス通路の変形実施例を示す。図7(a)ではロッド10の表面に溝70を形成してあり、ロッド10の外径を分散部本体1の内部にあけた孔の内径とほぼ同一としてある。従って、ロッド10を孔にはめ込むだけで、偏心することなく孔内にロッド10を配置することができる。また、ビスなどを用いる必要もない。この溝70がガス通路となる。

【0061】なお、溝70はロッド10の長手方向中心軸と平行に複数本形成してもよいが、ロッド10の表面に螺旋状に形成してもよい。螺旋状の場合にはより均一性に侵れた原料ガスを得ることができる。

【0062】図7(b)はロッド10に突部を設けた例である。突部の最も大きな径を分散部本体1の内部にあけた孔の内径とほぼ同一としてある。突部と突部との間と孔の内面とで形成される空間がガス通路となる。

【0063】なお、(a)、(b)に示した例は、ロッド10の表面に加工を施してた例であるが、ロッドとして断面円形のものを用い、孔の方に凹部を設けてガス通路としてもよいことはいうまでもない。

【0064】(実施例5)図8に基づき実施例5を説明する。本例のMOCVD用気化器は、内部に形成されたガス通路と、ガス通路に加圧されたキャリアガス3を導入するためのガス導入口4と、ガス通路に原料溶液5a、5bを供給するための手段と、原料溶液5a、5bを含むキャリアガスを気化部22に送るためのガス出口7と、を有する分散部8と、一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が前ガス出口7に接続された気化管20と、気化管20を加熱するための加熱手段と、を有し、分散部8から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部22と、を有し、分散部8は、円筒状中空部を有する分散部本体1と、円筒状中空部の内径より小さな外径を有するロッド10とを有し、ロッド10の外周の気化器22側に1又は2以上の螺旋状の溝60を有し、ロッド10は該円筒状中空部に挿入されている。

【0065】高速のキャリアガス3が流れるガス通路に原料溶液5が供給されると、原料溶液は剪断・霧化される。すなわち、液体である原料溶液は、キャリアガスの高速流により剪断され、粒子化される。粒子化した原料溶液は粒子状態でキャリアガス中に分散しする。この点は、実施例1と同様である。

【0066】なお、剪断・霧化を最適に行うためには、次ぎの条件が好ましい。原料溶液5の供給は、0.01~1cc/minで行なうことが好ましく、0.05~0.5cc/minで行なうことがより好ましく、0.1~0.3cc/minで行なうことがさらに好ましい。複数の原料溶液（溶剤を含む）を同時に供給する場合には、そのトータル量である。

【0067】また、キャリアガスは50~300m/secの速度で供給することが好ましく、100~200m/secの速度で供給することがより好ましい。

【0068】本例では、ロッド10の外周には、螺旋状の溝60が形成してあり、かつ、分散部本体1とロッド10との間には隙間空間が存在するため、霧化状態となった原料溶液を含むキャリアガスはこの隙間空間を直進流として直進するとともに、螺旋状の溝60に沿って旋回流を形成する。

【0069】このように、直進流と旋回流とが併存する状態において霧化した原料溶液はキャリアガス中に一様に分散することを本発明者は見いだしたのである。直進流と旋回流とが併存すると何故に一様の分散が得られるのかの理由は必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。旋回流の存在により、流れに遠心力が働き、二次の流れが生じる。この二次の流れにより、原料及びキャリアガスの混合が促進される。すなわち、旋回流の遠心効果により流れに対して直角方向に2次的な派生流が生じ、これによって霧化した原料溶液がキャリアガス中により一様に分散するものと思われる。

【0070】以下、本実施例をより詳細に説明する。本実施例では、一例として4種類の原料溶液5a, 5b, 5c, 5d(5a, 5b, 5cは有機金属原料、5dはTHFなどの溶剤原料)をガス通路に供給するように構成されている。

【0071】それぞれ霧化し、超微粒子状となった原料溶液を含むキャリアガス（「原料ガス」という）を混合するために、本例では、ロッド10の原料供給孔6に対応する部分の下流部分に螺旋状の溝のない部分を設けてある。この部分はプレミキシング部65となる。プレミキシング部65において、3種類の有機金属の原料ガスはある程度混合され、さらに、下流の螺旋構造の領域において完全な混合原料ガスとなる。均一な混合原料ガスを得るためにには、このミキシング部65の長さは、5~20mmが好ましく、8~15mmがより好ましい。この範囲外の場合、3種類の有機金属の原料ガスのうち1種類のみの濃度が高い混合原料ガスが気化部22に送ら

れてしまうことがある。

【0072】本例では、ロッド10の上流側の端部66には、平行部67とテーパ部58とを設けてある。分散部本体1の円筒中空部にも平行部67とテーパー部58に対応した、ロッド10の平行部67の外径と同じ内径の平行部と、ロッド10のテーパーと同じテーパのテーパ部とを設けてある。従って、ロッド10を図面上左側から挿入すれば、ロッド10は分散部本体1の中空部内に保持される。

【0073】本例では、実施例1の場合とは異なり、ロッド10にテーパを設けて保持しているため、3kgf/cm<sup>2</sup>よりも高圧のキャリアガスを用いてもロッド10の移動を防止することができる。すなわち、図8に示す保持技術を採用すれば、3kgf/cm<sup>2</sup>以上の圧力でキャリアガスを流すことができる。その結果、より高速のキャリアガスの供給が可能となる。すなわち、50~300mm/secの高速のキャリアガスの供給も可能となる。前記した他の実施例においてもこの保持技術を採用すれば同様である。

【0074】なお、ロッド10の原料供給孔6に対応する部分には、図9(b)に示すように、キャリアガスの通路として溝67a, 67b, 67c, 67dを形成しておく。各溝67a, 67b, 67c, 67dの深さとしては、0.005~0.1mmが好ましい。0.005mm未溝では溝の成形加工が困難となる。また、0.01~0.05がより好ましい。この範囲とすることにより目詰まりなどの発生がなくなる。また、高速流が得られやすい。

【0075】ロッド10の保持、ガス通路の形成については、実施例1における図1に示す構成その他の構成を採用してもかまわない。

【0076】螺旋状の溝60は、図9(a)に示すように、1本でもよいが、図10に示すように複数本でもよい。また、螺旋状の溝を複数本形成する場合には、クロスさせてもよい。クロスさせた場合には、より均一に分散した原料ガスが得られる。

【0077】螺旋状の溝60の寸法・形状には特に限定されず、図9(c)に示した寸法・形状が一例としてあげられる。

【0078】なお、本例では、図8に示すとおり、ガス通路は、冷却水18により冷却している。

【0079】また、本例では、分散部22の入口手前において、拡張部69を独立して設けてある。この拡張部69は実施例3において、述べた原料ガスの滞留を防止するための部分である。もちろん、拡張部69を独立して設ける必要はなく、図6に示したように一体化した構成としてもよい。

【0080】拡張部69における拡張角度θとしては、5~10度が好ましい。θがこの範囲内の場合、旋回流を壊すことなく原料ガスを分散部に供給することができ

る。また、 $\theta$ がこの範囲内の場合、拡大による流体抵抗が最小となり、また、デッドの存在が最小となり、デッドゾーンの存在による渦流の存在を最小にことができる。なお、 $\theta$ としては、6~7度がより好ましい。なお、図6に示した実施例の場合においても好ましい $\theta$ の

原料溶液滴下量: Sr (DPM) <sub>2</sub>	0.04cc/min
Bi (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.08cc/min
Ta (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>	0.08cc/min
THF	0.2cc/min

キャリアガス: 窒素ガス  
10~350m/s

【0083】気化装置としては図8に示す装置を用いた。ただ、ロッドとしては、図9に示すロッドにおいて螺旋溝が形成されていないロッドを用いた。

【0084】原料溶液を原料供給孔6から供給するとともにキャリアガスをその速度を各種変化させた。なお、原料供給孔からは、溝6.7aにはSr (DPM) <sub>2</sub>、溝6.7bにはBi (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) <sub>3</sub>、溝6.7cにはTa (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) <sub>5</sub>、溝6.7dにはTHFをそれぞれ供給した。

【0085】気化部における加熱を行わず、ガス出口7において原料ガスを採取し、採取した原料ガスにおける原料溶液の粒子径の測定を行った。

【0086】その結果を相対値(図12(a))に示す従来例に係る装置を用いた場合を1とする)として図11に示す。図11からわかるように、流速を50m/s以上とすることにより分散粒子径は小さくなり、100m/s以上とすることにより分散粒子径はさらに小さくなる。ただ、200m/s以上としても分散粒子径は飽和する。従って、100~200m/sがより好ましい範囲である。

【0087】(実施例7)本例では、ロッドとして螺旋溝を形成したロッドを使用した。他の点は実施例6と同様とした。

【0088】実施例6では、溝の延長部において、溝に供給された原料溶液の濃度が濃かった。すなわち、すなわち、溝6.7aの延長部では、Sr (DPM) <sub>2</sub>が、溝6.7bの延長部ではBi (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) <sub>3</sub>が、溝6.7cの延長部ではTa (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) <sub>5</sub>がそれぞれ他の濃度が高かった。

【0089】しかし、本例では、螺旋溝の端において得られた混合原料ガスはどの部分においても各有機金属原料が均一であった。

#### 【0090】

【発明の効果】本発明によれば、目詰まりなどを起こすことなく長期使用が可能であり、かつ、反応部への安定的な原料供給が可能なMOCVD用気化器を提供することができる。

【0091】本発明によれば、有機金属材料が均一分散された気化ガスを得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

範囲は同様である。

【0081】(実施例6)図8に示す装置を用い、次ぎなる条件で原料溶液及びキャリアガスの供給を行い、原料ガスにおける均一性を調べた。

#### 【0082】

原料溶液滴下量: Sr (DPM) <sub>2</sub>	0.04cc/min
Bi (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.08cc/min
Ta (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>	0.08cc/min
THF	0.2cc/min

【図1】実施例1に係るMOCVD用気化器の要部を示す断面図である。

【図2】実施例1に係るMOCVD用気化器の全体断面図である。

【図3】MOCVDのシステム図である。

【図4】リザーブタンクの正面図である。

【図5】実施例2に係るMOCVD用気化器の要部を示す断面図である。

【図6】実施例3に係るMOCVD用気化器の要部を示す断面図である。

【図7】(a), (b)ともに、実施例4に係り、MOCVD用気化器のガス通路の変形例を示す断面図である。

【図8】実施例5に係るMOCVD用気化器を示す断面図である。

【図9】実施例5に係るMOCVD用気化器に使用するロッドを示し、(a)は側面図、(b)はX-X断面図、(c)はY-Y断面図である。

【図10】図9(a)の変形例を示す側面図である。

【図11】実施例6における実験結果を示すグラフである。

【図12】(a), (b)ともに従来のMOCVD用気化器を示す断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 分散部本体、
- 2 ガス通路、
- 3 キャリアガス、
- 4 ガス導入口、
- 5 原料溶液、
- 6 原料供給孔、
- 7 ガス出口、
- 8 分散部、
- 9a, 9b, 9c, 9d ピス、
- 10 ロッド、
- 18 冷却するための手段(冷却水)、
- 20 気化管、
- 21 加熱手段(ヒータ)、
- 22 気化部、
- 23 接続部、

- |                                     |               |
|-------------------------------------|---------------|
| 24 繩手、                              | 33 キャリアガスポンベ、 |
| 25 酸素導入手段（酸素供給口）、                   | 42 排気口、       |
| 29 原料供給入口、                          | 40 バルブ、       |
| 30a, 30b, 30c, 30d マスフローコントロ<br>ーラ、 | 44 反応管、       |
| 31a, 31b, 31c, 31d バルブ、             | 46 ガスパック、     |
| 32a, 32b, 32c, 32d リザーブタンク、         | 51 テーパー、      |
|                                     | 70 溝。         |

## フロントページの続き

- |  |   |
|--|---|
| (72)発明者 楠原 昌樹<br>東京都中央区日本橋室町4丁目2番16号<br>株式会社渡邊商行内  | (72)発明者 菅野 洋一<br>宮城県黒川郡大衡村大衡字亀岡5-2 株<br>式会社本山製作所内 |
| (72)発明者 土井 幹夫<br>東京都中央区日本橋室町4丁目2番16号<br>株式会社渡邊商行内  | (72)発明者 内澤 修<br>宮城県黒川郡大衡村大衡字亀岡5-2 株<br>式会社本山製作所内  |
| (72)発明者 梅田 優<br>東京都中央区日本橋室町4丁目2番16号<br>株式会社渡邊商行内   | (72)発明者 山本 康平<br>宮城県黒川郡大衡村大衡字亀岡5-2 株<br>式会社本山製作所内 |
| (72)発明者 深川 満<br>東京都中央区日本橋室町4丁目2番16号<br>株式会社ワコム電創内  | (72)発明者 目黒 俊勝<br>宮城県黒川郡大衡村大衡字亀岡5-2 株<br>式会社本山製作所内 |
| F ターム(参考) 5F045 AA04 AC07 AC11 AC15 AC16<br>DC63 EE03 EE04 EE05 EE10<br>5F083 FR02 JA17 PR21 |   |

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 06:45:57 JST 06/09/2007

Dictionary: Last updated 05/18/2007 / Priority:

---

## CLAIMS

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] \*\* Distributed part which has the gas passage formed in the inside, the gas inlet for introducing the carrier gas pressurized by this gas passage, the means for supplying materials solution to this gas passage, a gas outlet for sending the carrier gas containing materials solution to an evaporation part, and a means for cooling this gas passage;

\*\* The vaporizing tube to which one end was connected to the reaction pipe of MOCVD equipment, and the other end was connected in said gas outlet, The vaporizer for MOCVD characterized by having a heating means for heating this vaporizing tube, and having an evaporation part for making the carrier gas containing the materials solution sent from said distributed part heat and evaporate, and;.

[Claim 2] The vaporizer for MOCVD according to claim 1 characterized by establishing the cooling means for cooling the portion which connects said distributed part and said evaporation part.

[Claim 3] The portion which connects said distributed part and said evaporation part is a vaporizer for MOCVD according to claim 1 or 2 characterized by the inside diameter making the taper which becomes large toward the evaporation part side from the distributed part side.

[Claim 4] It is Claim 1 or the vaporizer for MOCVD of three given in any 1 clause characterized by for said distributed part having the distributed part main part which has a cylindrical hollow part, and the rod which has an outer diameter smaller than the inside diameter of this cylindrical hollow part, and inserting this rod in this cylindrical hollow part.

[Claim 5] Said distributed part has the distributed part main part which has a cylindrical hollow part, and the rod which has the almost same outer diameter as the inside diameter of this cylindrical hollow part. It is Claim 1 or the vaporizer for MOCVD of three given in any 1 clause characterized by forming 1 or two or more slots in the perimeter of this rod, and inserting this rod in this cylindrical hollow part.

[Claim 6] It is the vaporizer for MOCVD according to claim 5 characterized by said slot being a straight line-like slot.

[Claim 7] It is the vaporizer for MOCVD characterized by said slot being a spiral slot.

[Claim 8] \*\* Distributed part which has the gas passage formed in the inside, the gas inlet for introducing the carrier gas pressurized by this gas passage, a means for supplying materials solution to this gas passage, and a gas outlet for sending the carrier gas containing materials solution to an evaporation part;

\*\* The vaporizing tube to which one end was connected to the reaction pipe of MOCVD equipment, and the other end was connected in said gas outlet, Have a heating means for heating this vaporizing tube, have an evaporation part for making the carrier gas containing the materials solution sent from said distributed part heat and evaporate, and; and [ the \*\* aforementioned distribution part ] It is the vaporizer for MOCVD characterized by having the distributed part main part which has a cylindrical hollow part, and the rod which has an outer diameter smaller than the inside diameter of this cylindrical hollow part, and for this rod having 1 or two or more spiral slots in the vaporizer side of the perimeter, and being inserted in this cylindrical hollow part.

[Claim 9] The vaporizer for MOCVD according to claim 8 characterized by establishing the means for cooling said gas passage.

[Claim 10] The vaporizer for MOCVD according to claim 9 characterized by establishing the cooling means for cooling said terminal area.

[Claim 11] Said terminal area is a vaporizer for MOCVD according to claim 9 or 10 characterized by the inside diameter making the taper which becomes large toward the evaporation part side from the distributed part side.

[Claim 12] It is Claim 8 or the vaporizer for MOCVD of 11 given in any 1 clause characterized by said rod surface being the surface by which electrolytic polishing was carried out.

[Claim 13] Claim 8 or the vaporizer for MOCVD of 12 given in any 1 clause characterized by establishing the means for cooling this gas passage.

[Claim 14] Claim 8 or the vaporizer for MOCVD of 13 given in any 1 clause characterized by establishing the cooling means for cooling the portion which connects said distributed part and said evaporation part.

[Claim 15] The portion which connects said distributed part and said evaporation part is Claim 8 or the vaporizer for MOCVD of 14 given in any 1 clause characterized by making the taper to which an inside diameter becomes large toward the evaporation part side from the distributed part side.

[Claim 16] The evaporation method of the materials solution for MOCVD which is made to shear and atomize this materials solution, considers it as material gas, and is characterized by making this material gas supply and evaporate subsequently to an evaporation part by making a gas passage inject carrier gas by the flow velocity of 50 - 300 m/s towards the materials solution which trickled materials solution and was this dropped.

[Claim 17] The evaporation method of the materials solution for MOCVD according to claim 16 characterized by dropping materials solution by 0.01 - 1 cc/min.

[Claim 18] The evaporation method of the materials solution for MOCVD according to claim 16 or 17 characterized by making the going-straight style which flows carrier gas or material gas through a spiral style and this spiral style upper layer in the lower stream coexist, and passing from the portion which trickled

materials solution.

[Claim 19] The evaporation method of Claim 15 or the materials solution for MOCVD of 18 given in any 1 clause characterized by cooling material gas from the portion which trickled materials solution before said evaporation part.

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[0002]

[0003]

[Industrial Application] This invention relates to the evaporation method of the vaporizer for MOCVD, and the materials solution for MOCVD.

[0004]

[0005]

[0006]

[Background of the Invention] In development of DRAM, the memory KIYAPASHI wardrobe accompanying a miniaturization poses a problem. From points, such as a soft error, since a front generation and a front said grade are required, the KYABASHI wardrobe needs a certain measure. As this measure, the solid structure where what was planar structure was called stack structure and trench structure from 4M was adopted, and the cell structure to 1M has aimed at the increase in KIYAPASHITA area. Moreover, the film (this laminated film is said to - \*\* as ON film.) with which a dielectric film also laminates a thermal oxidation film and a CVD nitriding film on Pori Si from the thermal oxidation film of Substrate Si was adopted. In I6MDRAM, in order to make the area which contributes to capacity further increase, with the stack type, the thick film type using the side, the fin type also using the back of a plate, etc. were taken in.

[0007]

[0008] However, with such solid structure, the increase in the number of processes by complication of a process and the fall of the yield by increase of a level difference are regarded as questionable, and realization after 256 M bit is made difficult. Therefore, as one way for making a degree of location increase further, without changing the structure of the present DRAM, the method of changing the dielectric of the KIYAPASHI wardrobe to the thing of the ferroelectric with a high dielectric constant was invented. And the thin film of the high dielectric constant single metal usual state dielectric oxide attracted attention to Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, etc. first as a dielectric thin film with a high dielectric constant. As for each specific inductive capacity, in 28 and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16 and HfO<sub>2</sub> are about 24 and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are 4 to 7 times SiO<sub>2</sub>.

[0009]

[0010] However, solid KYABASHITA structure is required for application after 256MDRAM. It has specific inductive capacity still higher than these oxides, and three kinds, TiO(BaxSr<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>, Pb(ZryTi<sub>1-y</sub>)O<sub>3</sub>, and O(ZrbTi(PbaL<sub>1-a</sub>)<sub>1-b</sub>)<sub>3</sub>, are seen as a hopeful as a material it is expected that application to DRAM is.

Moreover, the stratified ferroelectric material with the crystal structure very just like superconducting materials of a Bi system is also promising, and SrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub> called especially YI material attract attention greatly from the point excellent in a low-voltage drive and fatigue characteristics in recent years.

[0011]

[0012] Generally SrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub> ferroelectric thin film formation is performed by practical and the promising MOCVD (organic metal vapor phase epitaxy) method.

[0013]

[0014] Generally the materials of a ferroelectric thin film are 3 kinds of organic metal complex Sr(DPM) 2, Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, and Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, are melted to a THF (tetrahydro franc) solvent, respectively, and are used as solution. In addition, DPM is the abbreviation for JIBIBAIROI methane.

[0015] Each material property is shown in Table 1.

[0016]

[0017]

[0018]

[Table 1]

	沸点 (°C) / 壓力 (mmHg)	融点 (°C)
Sr(DPM) <sub>2</sub>	242 / 14	78
Bi(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	270 ~ 280 / 1	201
Ta(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>	146 / 0.15	22
THF	67	-109

[0019]

[0020] The equipment used for the MOCVD method is SrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub> thin-film materials Gaseous phase reaction and the reaction part which makes membranes form by carrying out a surface reaction, and SrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub>. It consists of a feed section which supplies thin film materials and an oxidizer to a reaction part, and an exhausting section which extracts the output in a reaction part.

[0021] And the vaporizer for a feed section to make thin film materials evaporating is prepared.

[0022]

[0023] As technology about a vaporizer, what is shown in drawing 12 is known conventionally. What is shown in drawing 12 (a) is what is called a metal filter type. The gas and SrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub> which exist in the circumference It is the method of evaporating by dropping the materials solution heated by predetermined temperature at the metal filter used the making a contact surface product with ferroelectric thin film materials solution increase purpose.

[0024]

[0025] However, in this technology, a metal filter is got blocked with several evaporation, and it has the problem that long-term use cannot be borne.

[0026]

[0027] Drawing 12 (b) is the technology of putting the pressure of 30 kgf/cm<sup>2</sup> on materials solution, making materials solution emitting from 10-micrometer fine pores, and making materials solution evaporating by expansion.

[0028]

[0029] However, in this technology, fine pores are got blocked by several use, and it has the problem that long-term use cannot be borne too.

[0030]

[0031] Moreover, materials solution is the mixed solution of two or more organic metal complexes, for example, the mixed solution of Sr (DPM)<sub>2</sub>/THF, Bi (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/THF, and Ta (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>/THF. the case where this mixed solution is evaporated by heating -- the highest solvent (THF in this case) of steam pressure -- \*\*\*\* -- it evaporates quickly, and in order that an organic metal complex may carry out deposit adhesion on a heating side, the problem that stable material provisioning to a reaction part cannot be performed arises.

[0032]

[0033] Furthermore, in MOCVD, in order to obtain the film excellent in homogeneity, it is requested that the evaporation gas which materials solution distributed uniformly should be obtained. However, with the above-mentioned conventional technology, it can not necessarily be finishing responding to this request.

[0034]

[0035]

[0036]

[Problem to be solved by the invention] This invention does not raise a \*\*\*\* ball etc. and aims at offering the vaporizer for MOCVD in which the stable material provisioning to a reaction part is possible possible [ long-term use ].

[0037]

[0038] This invention aims at offering the evaporation method of the vaporizer for MOCVD, and materials solution that the evaporation gas which materials solution distributed uniformly can be obtained.

[0039]

[0040]

[0041]

[Means for solving problem] A gas inlet for the vaporizer for MOCVD of this invention to introduce the carrier gas pressurized by the gas passage formed in the inside of \*\*, and this gas passage, Distributed part which has the means for supplying materials solution to this gas passage, a gas outlet for sending the carrier gas containing materials solution to an evaporation part, and a means for cooling this gas passage;

\*\* It is characterized by having the vaporizing tube by which one end was connected to the reaction pipe of MOCVD equipment, and the other end was connected to said gas outlet, and a heating means for heating this vaporizing tube, and having an evaporation part for making the carrier gas containing the materials solution sent from said distributed part heat and evaporate, and;

[0042]

[0043] The vaporizer for MOCVD of this invention is a distributed part which has the gas passage formed in the inside of \*\*, the gas inlet for introducing the carrier gas pressurized by this gas passage, a means for supplying materials solution to this gas passage, and a gas outlet for sending the carrier gas containing materials solution to an evaporation part.;

\*\* The vaporizing tube to which one end was connected to the reaction pipe of MOCVD equipment, and the other end was connected in said gas outlet, Have a heating means for heating this vaporizing tube, have an evaporation part for making the carrier gas containing the materials solution sent from said distributed part heat and evaporate, and; and [ the \*\* aforementioned distribution part ] It is characterized by having the distributed part main part which has a cylindrical hollow part, and the rod which has an outer diameter smaller than the inside diameter of this cylindrical hollow part, and for this rod having 1 or two or more spiral slots in the vaporizer side of the perimeter, and being inserted in this cylindrical hollow part.

[0044]

[0045] [ the evaporation method of the materials solution for MOCVD of this invention ] Materials solution is dropped at a gas passage at the rate of 0.01 - 1 cc/min at a gas passage. [0046] which is made to shear and atomize this materials solution, considers it as material gas, and is characterized by making this material gas supply and evaporate subsequently to an evaporation part by making the carrier gas of the pressure of 1 - 10 kgwf/cm<sup>2</sup> inject by the flux of 500 - 2000 cc/s towards the dropped this materials solution

[0047]

[0048]

[Working example] (Working example 1) The vaporizer for MOCVD which starts a working example 1 at drawing 1 is shown.

[0049]

[0050] The gas passage 2 formed in the inside of the distributed part main part 1 which constitutes a distributed part from this example, The gas inlet 4 for introducing the carrier gas 3 pressurized by the gas passage 2, The means (material provisioning hole) 6 for supplying materials solution 5 to the carrier gas which passes through the gas passage 2, The gas outlet 7 for sending the carrier gas containing the distributed materials solution 5 to the evaporation part 22, The means (cooling water) 18 for cooling the carrier gas which flows through the inside of the gas passage 2, The distributed part 8 which \*\*\*\*, and the vaporizing tube 20 to which one end was connected to the reaction pipe of MOCVD equipment, and the other end was connected in the gas outlet 7 of the distributed part 8, It has the heating means (heater) 21 for heating a vaporizing tube 20, and has the evaporation part 22 for making the carrier gas by which the materials solution sent from said distributed part 8 was distributed heat and evaporate.

[0051]

[0052] This example is explained in detail hereafter.

[0053] In this example, the hole (cylindrical hollow part) of the diameter of 4.50mm is opened in the inside of the distributed part main part 1, and the rod 10 which has a bigger outer diameter than the inside diameter of

a hole (diameter of 4.48mm) is embedded so that it may be located at the center of the hole. The gas passage 2 is formed of the space formed between the distributed part main part and the rod 10. The rod 10 is being fixed on Screws 9a, 9b, 9c, and 9d. In addition, the width of the gas passage 2 is set to 0.01mm.

[0054]

[0055] In addition, as width of a gas passage, 0.005-0.10mm is desirable. In less than 0.005mm, processing is difficult. If it exceeds 0.10mm, in order to accelerate carrier gas, it will be necessary to use high-pressure carrier gas.

[0056]

[0057] The gas inlet 4 is formed in the end of this gas passage 2. The source (not shown) of carrier gas (for example, N<sub>2</sub>, Ar) is connected to the gas inlet 4.

[0058]

[0059] The carrier gas of the distributed part main part 1 which the gas passage 2 is made open for free passage to a central flank, has formed the material provisioning hole 6 in it mostly, trickles materials solution 5 into the gas passage 2, and passes materials solution 5 through the gas passage 2 can be made to distribute materials solution 5.

[0060]

[0061] The gas outlet 7 which is open for free passage to the vaporizing tube 20 of the evaporation part 22 is established in the end of the gas passage 2.

[0062]

[0063] The space 11 for pouring cooling water 18 is formed in the distributed part main part 1, and the carrier gas which flows through the inside of the gas passage 2 is cooled by pouring cooling water 8 in this space. Or a Peltier device etc. may be installed instead of this space, and you may cool. Evaporation of only a solvent will produce the inside of the gas passage 2 of the distributed part 8, without simultaneous evaporation with the solvent of materials solution and an organic metal complex arising in the gas passage 2, in order to receive the thermal effect at the heater 21 of the evaporation part 22. Then, evaporation of only a solvent is prevented by cooling the carrier gas which the materials solution which can flow through the inside of the gas passage 2 distributed. In particular, from the material provisioning hole 6, cooling by the side of the lower stream is important, and performs cooling by the side of the lower stream of the material provisioning hole 6 at least. Cooling temperature is the temperature below \*\*\*\* of a solvent. For example, in THF, it is 67 degrees C or less. The temperature in the gas outlet 7 is important in particular.

[0064]

[0065] Moreover, the blockade by the carbide in a gas passage (especially gas outlet) is not produced to the use broken at a long period of time by cooling a distributed part.

[0066]

[0067] The distributed part main part 1 is connected to the vaporizing tube 20 at the lower stream side of the distributed part main part 1. Connection between the distributed part main part 1 and a vaporizing tube 20 is made by a joint 24, and this portion serves as a terminal area 23.

[0068]

[0069] The evaporation part 22 consists of a vaporizing tube 20 and a heating means (heater) 21. A heater 21 is a heater for making the carrier gas which the materials solution which flows through the inside of a vaporizing tube 20 distributed heat and evaporate. What is necessary is just to constitute by sticking a Peltier device on the perimeter of a vaporizing tube 20 as a heater 21.

[0070]

[0071] As a vaporizing tube 20, it is desirable to use stainless steel, such as SUS316L, for example. What is necessary is just to use 3/4 inch of outer diameters, and a thing 100mm in length, for example, although what is necessary is just to determine the size of a vaporizing tube 20 suitably.

[0072]

[0073] although the downstream side edge of a vaporizing tube 20 is connected to the reaction pipe of MOCVD equipment, the oxygen supply mouth 25 is formed in the vaporizing tube 20 as an oxygen supply means, and the oxygen heated by predetermined temperature is made to mix in carrier gas in this example - it is made to have obtained

[0074]

[0075] First, \*\*\*\* of the materials solution to a vaporizer is described.

[0076] As shown in drawing 3, the reserve tanks 32a, 32b, 32c, and 32d are connected to the material provisioning mouth 6 through massflow controllers 30a, 30b, 30c, and 30d and Valves 31a, 31b, 31c, and 31d, respectively.

[0077]

[0078] Moreover, it connects with each reserve tank 32a, 32b, 32c, and 32d at the carrier gas cylinder 33.

[0079] The details of a reserve tank are shown in drawing 4.

[0080]

[0081] The reserve tank is filled up with materials solution and it is each RIZA par tank (the carrier gas of 3 kgf/cm<sup>2</sup> is sent into the content volume of 300 cc, and the product made from SUS.). since the inside of a reserve tank is pressurized by carrier gas, materials solution can push up the inside of the pipe of the side which is in contact with solution -- the massflow controller for liquids (the product made from STEC --) It is fed to full-scale flux 0.2 cc/min, flux is controlled here, and it is conveyed to the material provisioning hole 6 from the material provisioning entrance 29 of a vaporizer.

[0082]

[0083] It is conveyed to a reaction part by the carrier gas controlled by the massflow controller (the product made from STEC, full-scale flux 2 L/min) by fixed flux. It is a massflow controller (the product made from STEC and the oxygen (oxidizer) controlled by full-scale flux 2 L/min by - constant flux are also conveyed to a reaction part.) simultaneously.

[0084]

[0085] Since materials solution is dissolving the liquid or the solid-like organic metal complex in THF which is a solvent in normal temperature, if it is neglected as it is, by evaporation of a THF solvent, an organic metal

complex will deposit and, finally it will become solid-like. Therefore, it is assumed that the inside of piping in contact with an undiluted solution produces the blockade of piping etc. by this. Therefore, in order to control the blockade of piping, it thinks that what is necessary is just to wash the inside of piping after the membrane formation end of work, and a vaporizer by THF, and the washing line is prepared. Washing is made into the section from the outlet side of the massflow controller for liquids to a vaporizer, and is flushed by THF after the end of work.

[0086]

[0087] Valves 31b, 31c, and 31d were made into \*\*, and carrier gas was fed in the reserve tanks 32b and 32c and 32d. Even a massflow controller (product made from STEC full-scale flux 0.2 cc/min) is fed, flux is controlled here, and solution materials are conveyed to materials solution by the material provisioning hole 6 of a vaporizer.

[0088]

[0089] On the other hand, carrier gas was introduced from the gas inlet of the vaporizer. In addition, since there is a possibility that a rod 10 may jump out when the pressure by the side of carrier gas is put too much, as for the maximum pressure power by the side of a feed opening, it is desirable to consider it as two or less 3 kgf/cm, the maximum flux which can pass is about 1200 cc/min at this time, and the passage flow velocity of the gas passage 2 is attained up to 100 and tens m/s.

[0090]

[0091] If materials solution trickles into the carrier gas which flows through the gas passage 2 of a vaporizer from the material provisioning hole 6, materials solution will be sheared by the high-speed style of carrier gas, and will be ultrafine-particle-sized. As a result, materials solution is distributed in the state of an ultrafine particle in carrier gas. The carrier gas (material gas) which materials solution distributed in the state of the ultrafine particle is emitted to the evaporation part 22, while it has been high-speed.

[0092]

[0093] Three sorts of materials solution controlled by fixed flux flows into the gas passage 2 from the material provisioning hole 6 through each material provisioning entrance 29, and after it moves with the carrier gas used as a high-speed flow at a gas passage, it is emitted to the evaporation part 22. Also in the distributed part 8, since it is heated by the heat from the evaporation part 22 and evaporation of THF is promoted, materials solution cools the section from the material provisioning entrance 29 to the material provisioning hole 6, and the section of the gas passage 2 with tap water.

[0094]

[0095] [ the materials solution which was emitted from the distributed part 8 and which was distributed in the shape of a particulate in carrier gas ] By mixing of the oxygen heated by the predetermined temperature of the oxygen supply mouth 25 prepared just before evaporation is promoted and reaching the reaction pipe of MOCVD while conveying vaporizing tube 20 inside heated by predetermined temperature at the heater 21, it becomes mixed gas and flows into a reaction pipe.

[0096]

[0097] The vacuum pump (not shown) was connected from the exhaust port 42, impurities, such as moisture in the reaction pipe 44, were removed by decompression operation for about 20 minutes, and the valve 40 of the exhaust port 42 lower stream was closed.

[0098]

[0099] Cooling water was poured by about 400 cc/min to the vaporizer. On the other hand, the carrier gas of 3 kgf/cm<sup>2</sup> was passed by 495 cc/min, and after filling the inside of the reaction pipe 44 with carrier gas enough, the valve 40 was opened wide. The temperature in the gas outlet 7 was lower than 67 degrees C.

[0100]

[0101] The inside of 100 degrees C and the reaction pipe 44 was heated [ the inside of a vaporizing tube 20 ] for the section and the gas pack from 200 degrees C and the reaction pipe 44 to the gas pack 46 at 300 degrees C - 600 degrees C.

[0102]

[0103] The inside of a reserve tank was pressurized by carrier gas, and the predetermined liquid was poured with the massflow controller.

[0104]

[0105] Sr(DPM) 2, Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, and THF were passed by the flux of 0.04 cc/min, 0.08 cc/min, 0.08 cc/min, and 0.2 cc/min, respectively.

[0106]

[0107] It was investigated whether the valve in front of the gas pack 46 after 20 minutes is opened, reaction products would be collected in the gas pack 46, it would analyze in a gas chromatograph, and the detected output and the output in the equation examined based on reaction theory would be in agreement. As a result, in this example, the detected output and the output in the equation examined based on reaction theory were well in agreement.

[0108]

[0109] Moreover, the amount of adhesion of the carbide in the external surface by the side of the gas outlet 7 of the distributed part main part 1 was measured. As a result, the amounts of adhesion of carbide were very few.

[0110]

[0111] (Comparative example 1) In this example, the same experiment as a working example 1 was conducted in the equipment shown in drawing 1 using the equipment which removed the cooling means.

[0112]

[0113] In this example, the detected output and the output in the equation examined based on reaction theory were inadequate.

[0114]

[0115] Moreover, the result of having measured the amount of adhesion of the carbide in the external surface by the side of the gas outlet 7 of the distributed part main part 1 was the amount of adhesion of carbide of this about 5 times in the case of a working example 1.

[0116]

[0117] (Working example 2) The vaporizer for MOCVD which starts a working example 2 at drawing 5 is shown.

[0118]

[0119] Although heating at a heater 21 was performed also about the terminal area 23 in the working example 1, the heater was formed only in the perimeter of the evaporation part 22 in this example. Moreover, the cooling means 50 was formed in the perimeter of the terminal area 23, and the terminal area 23 was cooled.

[0120] Other points presupposed that it is the same as that of a working example 1.

[0121]

[0122] In this example, the coincidence in which the detected output and the output in the equation examined based on reaction theory are better than the case of a working example 1 was obtained.

[0123]

[0124] Moreover, the result of having measured the amount of adhesion of the carbide in the external surface by the side of the gas outlet 7 of the distributed part main part 1 was about 1 in the case of a working example 1 / 3 times the amount of adhesion of carbide of this.

[0125]

[0126] (Working example 3) The vaporizer for MOCVD which starts a working example 3 at drawing 6 is shown.

[0127]

[0128] In this example, the inside of a terminal area 23 is making the taper 51 to which an inside diameter becomes large toward the evaporation part 22 from the distributed part 8. The Dead Zone of the portion is lost for this taper 51, and stay of materials can be prevented.

[0129] Other points presupposed that it is the same as that of a working example 1.

[0130]

[0131] In this example, the coincidence in which the detected output and the output in the equation examined based on reaction theory are better than the case of a working example 2 was obtained.

[0132]

[0133] Moreover, the result of the amount of adhesion of carbide of having measured the amount of adhesion of the carbide in the external surface by the side of the gas outlet 7 of the distributed part main part 1 was [ that there is nothing ] near.

[0134]

[0135] (Working example 4) The modification working example of a gas passage is shown in drawing 7.

[0136]

[0137] In drawing 7 (a), the slot 70 is formed in the surface of a rod 10, and suppose that it is almost the same as that of the inside diameter of the hole which opened the outer diameter of the rod 10 in the inside of the distributed part main part 1. therefore -- without it carries out eccentricity only by inserting a rod 10 in a

hole -- a hole -- a rod 10 can be arranged inside. Moreover, it is not necessary to use a screw etc. This slot 70 serves as a gas passage.

[0138]

[0139] In addition, although two or more slots 70 may be formed in the longitudinal direction center axis of a rod 10, and parallel, you may form in the surface of a rod 10 spirally. When spiral, the material gas which was more excellent in homogeneity can be obtained.

[0140]

[0141] Drawing 7 (b) is the example which prepared the projected part in the rod 10. Suppose that it is almost the same as that of the inside diameter of the hole which opened the biggest path of the projected part in the inside of the distributed part main part 1. The space formed by the inside of a hole serves as a gas passage between a projected part and projected parts.

[0142]

[0143] in addition -- although the example shown in (a) and (b) is an example which had processed it on the surface of the rod 10 -- as a rod -- a section -- a crevice is prepared in the direction of a hole using a circular thing, and it cannot be overemphasized that it is good also as a gas passage.

[0144]

[0145] (Working example 5) A working example 5 is explained based on drawing 8.

[0146]

[0147] The gas inlet 4 for the vaporizer for MOCVD of this example to introduce the carrier gas 3 pressurized by the gas passage formed in the inside, and the gas passage, The means for supplying materials solution 5a and 5b to a gas passage, and the gas outlet 7 for sending the carrier gas containing materials solution 5a and 5b to the evaporation part 22, The distributed part 8 which \*\*\*\*\*, and the vaporizing tube 20 to which one end was connected to the reaction pipe of MOCVD equipment, and the other end was connected in the front gas outlet 7, Have a heating means for heating a vaporizing tube 20, have the evaporation part 22 for making the carrier gas containing the materials solution sent from the distributed part 8 heat and evaporate, and [ the distributed part 8 ] It has the distributed part main part 1 which has a cylindrical hollow part, and the rod 10 which has an outer diameter smaller than the inside diameter of a cylindrical hollow part, and has 1 or two or more spiral slots 60 in the vaporizer 22 side of the perimeter of a rod 10, and the rod 10 is inserted in this cylindrical hollow part.

[0148]

[0149] Materials solution will be sheared and atomized if materials solution 5 is supplied to the gas passage through which high-speed carrier gas 3 flows. That is, the materials solution which is a liquid is sheared by the high-speed style of carrier gas, and is particle-ized. The particle-ized materials solution is distributed in carrier gas in the state of a particle. This point is the same as a working example 1.

[0150] In addition, the following conditions are desirable in order to perform shearing and atomization the optimal.

[0151]

[0152] It is desirable to perform supply of materials solution 5 by 0.01 - 1 cc/min, it is more desirable to carry out by 0.05 - 0.5 cc/min, and it is still more desirable to carry out by 0.1 - 0.3 cc/min. When supplying simultaneously two or more materials solution (a solvent is included), it is the total quantity.

[0153]

[0154] Moreover, as for carrier gas, it is desirable to supply at 50-300m/sec in speed, and it is more desirable to supply at 100-200m/sec in speed.

[0155]

[0156] Since the spiral slot 60 is formed in the perimeter of a rod 10 in this example and crevice space exists between the distributed part main part 1 and a rod 10, The carrier gas containing the materials solution which changed into the atomization state forms a revolution style along the spiral slot 60 while going straight on considering this crevice space as a going-straight style.

[0157]

[0158] Thus, this invention person found out distributing uniformly the materials solution atomized in the state where a going-straight style and a revolution style coexist in carrier gas. If a going-straight style and a revolution style coexist; the Reason whether uniform distribution is obtained by why is not necessarily clear, but it thinks as follows. By existence of a revolution style, centrifugal force works with a flow and a secondary flow arises. Mixture of materials and carrier gas is promoted by this secondary flow. That is, a-like secondary derivation style arises in the right-angled direction to a flow according to the centrifugal effect of a revolution style, and the materials solution atomized by this is considered that the inside of carrier gas distributes uniformly.

[0159]

[0160] This example is explained in detail hereafter.

[0161] It consists of this examples so that four kinds of materials solution 5a, 5b, 5c, and 5d (as for 5a, 5b, and 5c, organic metal materials and 5d are solvent materials, such as THF) may be supplied to a gas passage as an example.

[0162]

[0163] It atomizes, respectively, and in order to mix the carrier gas (it is called "material gas") containing the materials solution which became ultrafine particle-like, in this example, the portion which does not have a spiral slot in the downstream portion of the portion corresponding to the material provisioning hole 6 of a rod 10 is prepared. This portion serves as the pre mixing part 65. In the pre mixing part 65, it is mixed to some extent and the material gas of three kinds of organic metals turns into perfect mixed material gas in the field of downstream spiral structure further. In order to obtain uniform mixed material gas, the length of 5-20mm of this mixing part 65 is desirable, and its 8-15mm is more desirable. In besides this range, mixed material gas with one kind of high concentration may be sent to the evaporation part 22 among the material gas of three kinds of organic metals.

[0164]

[0165] In this example, the parallel part 67 and the taper part 58 are formed in the end 66 by the side of the

upper stream of a rod 10. The parallel part of the same inside diameter as the outer diameter of a parallel part 67 and the parallel part 67 of a rod 10 corresponding to the taper part 58 and the taper part of the same taper as the taper of a rod 10 are prepared also in the cylinder hollow part of the distributed part main part 1. Therefore, if a rod 10 is inserted from Drawings top left-hand side, a rod 10 will be held at the hollow circles of the distributed part main part 1.

[0166]

[0167] In this example, since the taper is prepared and held to the rod 10 unlike the case of a working example 1, even if it uses high-pressure carrier gas rather than 3 kgf/cm<sup>2</sup>, movement of a rod 10 can be prevented. That is, if the maintenance technology shown in drawing 8 is adopted, carrier gas can be passed by the pressure of 3kg/cm<sup>2</sup> or more. As a result, supply of more nearly high-speed carrier gas is attained. That is, supply of the high-speed carrier gas of 50 - 300 mm/s is also attained. It is the same if this maintenance technology is adopted also in other above mentioned working examples.

[0168]

[0169] In addition, as shown in drawing 9 (b), Slots 67a, 67b, 67c, and 67d are formed in the portion corresponding to the material provisioning hole 6 of a rod 10 as a passage of carrier gas. As the depth of each slots 67a, 67b, 67c, and 67, 0.005-0.1mm is desirable. In less than 0.005mm, forming processing of a slot becomes difficult. Moreover, 0.01-0.05 are more desirable. Generating of a \*\*\*\* ball etc. is lost by considering it as this range. Moreover, a high-speed style is easy to be obtained.

[0170]

[0171] About maintenance of a rod 10, and formation of a gas passage, you may adopt the composition and other composition which are shown in drawing 1 in a working example 1.

[0172]

[0173] \*\*\*\*\* [ slot / two or more / there \*\*\*\*\* one spiral slot 60, as shown in drawing 9 (a), but ] as shown in drawing 10 . Moreover, when forming two or more spiral slots, you may make it cross. When it is made to cross, the material gas distributed more uniformly is obtained.

[0174]

[0175] It is not limited to in particular the size and form of the spiral slot 60, but the size and form shown in drawing 9 (c) are raised as an example.

[0176]

[0177] In addition, in this example, the gas passage is cooled with cooling water 18 as shown in drawing 8 .

[0178]

[0179] Moreover, in this example, the extended part 69 is formed independently in the entrance this side of the distributed part 22. This extended part 69 is a portion for preventing stagnation of the described material gas in a working example 3. Of course, it is good also as composition unified as it is not necessary to form the extended part 69 independently and was shown in drawing 6 .

[0180]

[0181] As an extended angle theta in the extended part 69, 5 to 10 degrees is desirable. When theta is this

within the limits, material gas can be supplied to a distributed part, without breaking a revolution style. Moreover, when theta is this within the limits, the fluid resistance by expansion serves as the minimum, and existence of DEDDO serves as the minimum, and existence of the whirlpool by existence of the Dead Zone can be recognized the minimum. In addition, as theta, 6 to 7 times is more desirable. In addition, in the case of the working example shown in drawing 6, the range of desirable theta is the same.

[0182]

[0183] (Working example 6) Supply of materials solution and carrier gas was performed on the conditions which come to rank second using the equipment shown in drawing 8, and the homogeneity in material gas was investigated.

[0184]

[0185]

The amount of materials solution dropping: Sr(DPM) 2 0.04 cc/min Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 0.08 cc/min Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> 0.08 cc/min THF 0.2 cc/min Carrier gas: Nitrogen gas 10 - 350 m/s [0186] =

[0187] The equipment shown in drawing 8 as evaporation equipment was used. However, the rod with which the spiral slot is not formed as a rod in the rod shown in drawing 9 was used.

[0188]

[0189] While supplying materials solution from the material provisioning hole 6, various change of the speed was carried out for carrier gas. In addition, supplied Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> to Sr(DPM) 2 and Slot 67b, Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> were supplied to Slot 67c, and THF was supplied to 67d of slots from the material provisioning hole in Slot 67a, respectively.

[0190]

[0191] Heating in an evaporation part was not performed but the diameter of a particle of the materials solution in the material gas which extracted and extracted material gas in the gas outlet 7 was measured.

[0192]

[0193] The result is shown in drawing 11 as a relative value (the case where the equipment concerning the conventional example shown in drawing 12 (a) is used is set to 1). By making the flow velocity into 50 or more m/s, a dispersed particle diameter becomes small and a dispersed particle diameter becomes still smaller by considering it as 100 or more m/s so that drawing 11 may show. However, a dispersed particle diameter is saturated also as 200 or more m/s. Therefore, 100 - 200 m/s is a more desirable range.

[0194]

[0195] (Working example 7) In this example, the rod which formed the spiral slot as a rod was used.

[0196] Other points presupposed that it is the same as that of a working example 6.

[0197]

[0198] The concentration of the materials solution supplied to the slot in the extension of a slot in the working example 6 was deep. namely, -- that is, Sr(DPM) 2 had [ Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> ] the concentration of the others [5 / Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) ] in the extension of Slot 67c high in the extension of Slot 67a at the extension of Slot 67b respectively.

[0199]

[0200] However, in every portion, each organic metal materials of the mixed material gas obtained in the end of a spiral slot in this example were uniform.

[0201]

[0202]

[0203]

[Effect of the Invention] According to this invention, a \*\*\*\* ball etc. cannot be raised and the vaporizer for MOCVD in which the stable material provisioning to a reaction part is possible can be offered possible [ long-term use ].

[0204]

[0205] According to this invention, the evaporation gas by which uniform distribution of the organic metal material was carried out can be obtained.

---

[Translation done.]